ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION

DU 17 FÉVRIER 1889.

(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE.)

ACTION CHIMIQUE

DES

COURANTS ÉLECTRIQUES

PAR

H. GAUTIER,

ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,
PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE.



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

ACTION CHIMIQUE

DES

COURANTS ÉLECTRIQUES.




ΑΕΙ Ο ΘΕΟΣ ΓΕΩΜΕΤΡΕΙ

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS.

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS D'AGRÉGATION
DU 17 FÉVRIER 1889.
(SECTION DE PHYSIQUE, CHIMIE ET TOXICOLOGIE.)

ACTION CHIMIQUE
DES
COURANTS ÉLECTRIQUES

PAR

H. GAUTIER,
ANCIEN ÉLÈVE DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE, DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,
PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE.



PARIS,
GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1889

JUGES DU CONCOURS.

MM. **RICHE**, Président.
JUNGFLEISCH.
MOISSAN.
LE ROUX.
BOUCHARDAT.
SCHLAGDENHAUFFEN.
QUESNEVILLE.

JUGES SUPPLÉANTS.

MM. **PRUNIER.**
BOURGOIN.
VILLIERS-MORIAMÉ.
CHASTAING.

SECRÉTAIRE.

M. ...Madoulé...........

CANDIDATS.

MM. **Béhal.**
Gautier.
Lafont.
Leidié.
Ouvrard.
Patein.
Klobb.

ACTION CHIMIQUE

DES

COURANTS ÉLECTRIQUES.

INTRODUCTION.



Après l'énergie calorifique, l'énergie électrique est celle qu'on emploie le plus souvent pour produire des décompositions chimiques. On peut faire intervenir l'électricité sous quatre formes différentes :

1° Le courant électrique continu;
2° L'arc électrique;
3° L'étincelle électrique;
4° L'effluve électrique.

Dans ce Travail, nous nous occuperons exclusivement des décompositions produites par le courant continu. Nous avons cherché à y exposer, aussi clairement que possible, les recherches effectuées et les résultats obtenus jusqu'à ce jour sur cette question importante, sans vouloir signaler toutes les décompositions qui ont été réalisées par ce moyen. Le nombre des composés qui ont été soumis à l'électrolyse est considérable et, comme il n'y aurait qu'un intérêt médiocre, au point de vue physique, à donner les résultats obtenus pour chacun d'eux en particulier, nous avons choisi, pour décrire les phénomènes généraux et établir les règles des décompositions

électrolytiques, les électrolyses qui ont conduit à des découvertes importantes.

Ce Travail est divisé en deux Parties :

Dans la première, nous traitons de l'électrolyse au point de vue expérimental et théorique ;

Dans la seconde, nous en exposons les principales applications : l'analyse électrolytique, la galvanoplastie et l'électrométallurgie, en nous bornant toutefois, pour ces deux dernières, à la description des méthodes employées, sans entrer dans le détail de l'installation industrielle.

PREMIÈRE PARTIE.

PHÉNOMÈNES ÉLECTROLYTIQUES. — THÉORIE.

CHAPITRE I.

PHÉNOMÈNES GÉNÉRAUX.

Historique. — En 1800, peu de temps après que Volta eut fait connaître la pile à colonne et décrit les phénomènes physiologiques qu'elle permettait de produire, Carlisle et Nicholson [1] réussirent à décomposer l'eau acidulée en y plongeant deux fils métalliques réunis chacun à l'un des pôles d'une pile. Les fils qu'ils employèrent tout d'abord étaient en laiton : sur celui qui était en communication avec le pôle négatif, il se dégageait un gaz qu'ils reconnurent être de l'hydrogène; sur l'autre, il n'y avait pas de dégagement gazeux, mais la partie du métal plongée dans l'eau était oxydée. En remplaçant les fils de laiton par des fils de platine, ils obtinrent un dégagement gazeux sur chacun d'eux et purent recueillir les gaz en plaçant au-dessus de chacun des fils une petite éprouvette remplie d'eau.

Un peu plus tard, Cruikshanks [2] obtint aussi une décomposition en plongeant, dans des vases séparés et remplis d'eau, deux fils d'argent joints chacun à un des pôles d'une pile et en reliant en même temps les liquides des deux vases par un troisième fil de même métal. Dans chaque vase, l'un des fils était attaqué; sur l'autre, il se dégageait de l'hydrogène.

---

[1] Carlisle et Nicholson, *Bibliothèque britannique*, t. XV.

[2] Cruikshanks, *Bibliothèque britannique*, t. XV.

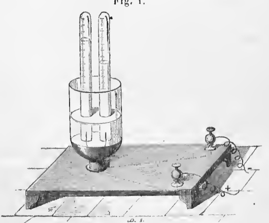
Le même physicien, ayant plongé deux fils d'argent dans une solution de nitrate d'argent ammoniacal, obtint sur le fil négatif un dépôt d'argent métallique, tandis que l'autre était attaqué; une décomposition semblable se produisit en remplaçant le nitrate d'argent par du sulfate de cuivre. D'autres décompositions furent effectuées la même année par W. Henry.

C'est là un fait général. Toutes les fois qu'un composé liquide est traversé par un courant, il se dédouble : l'un de ses éléments se porte sur le fil qui amène le courant, l'autre sur celui qui l'emmène, et les produits de la décomposition, quel que soit leur état physique, apparaissent *exclusivement*, ainsi que l'ont observé Berzélius et Hisinger (¹), sur les conducteurs métalliques du courant.

Faraday a donné le nom d'*électrolytes* aux substances qui sont décomposées par le courant et celui d'*électrolyse* à la décomposition elle-même. Il appelle *électrodes* les conducteurs métalliques sur lesquels apparaissent les produits de décomposition; l'électrode par où arrive le courant est l'électrode positive ou l'*anode*, celle par où il sort, l'électrode négative ou la *cathode*. Enfin les éléments en lesquels l'électrolyte se dédouble ont reçu le nom d'*ions;* celui qui se porte à l'anode est l'*anion*, l'autre, le *cathion*. Ces trois expressions sont peu employées; on remplace généralement les deux dernières par celles d'*élément électronégatif* et d'*élément électropositif*.

Décomposition de l'eau. — La décomposition de l'eau rendue conductrice par addition de quelques gouttes d'acide s'effectue aujourd'hui dans un petit appareil que Faraday a nommé *voltamètre*. Il se compose simplement d'un vase de verre (*fig.* 1) dont le fond est formé par une plaque de substance isolante traversée par deux fils de platine. On met les extrémités extérieures de ces fils en communication avec les pôles d'une pile, et, si le vase est rempli d'eau acidulée, on voit, dès que le circuit est fermé, apparaître des bulles gazeuses sur chacun des deux fils. Sur l'élec-

Fig. 1.



(¹) Berzélius et Hisinger, *Annales de Chimie et de Physique*, 1re série, t. LI.

trode positive se dégage l'oxygène; sur l'électrode négative, l'hydrogène, et le volume de ce dernier est sensiblement le double de celui de l'oxygène; cette expérience donne par analyse la composition de l'eau.

Décomposition des oxydes alcalins. — Une des plus belles découvertes dues à l'emploi de l'électricité, la décomposition des oxydes alcalins, a été réalisée, en 1807, par Humphry Davy [1]. Après avoir d'abord cherché, mais sans succès, à décomposer la potasse en dissolution dans l'eau au moyen d'une pile de 250 éléments, il essaya l'action du même courant sur de la potasse caustique maintenue en fusion dans une cuiller de platine communiquant avec le pôle positif, et, en touchant le liquide en fusion avec une tige de platine réunie au pôle négatif, il vit se produire une flamme violacée qu'il attribua à une substance combustible provenant de la potasse. Mais comme il ne parvint pas à isoler cette substance, il fit un troisième essai avec de la potasse rendue conductrice par une courte exposition à l'air humide, et, dans ces conditions, il vit apparaître au pôle négatif des globules ayant un éclat métallique et qui, pour la plupart, brûlaient au bout de peu de temps au contact de l'air. Le potassium était isolé, mais l'expérience ainsi faite ne permettait pas de le conserver.

Seebeck eut l'idée de creuser dans un fragment de potasse une cavité qu'il remplit de mercure; en plaçant le morceau de potasse sur une lame de platine reliée au pôle positif, et faisant plonger dans le mercure un fil négatif, le potassium venait former avec le métal liquide un amalgame d'où il était ensuite séparé par distillation dans la vapeur d'huile de naphte. La décomposition de la potasse exige avec cette disposition un moins grand nombre d'éléments.

C'est par le même procédé que Davy isola le sodium, le lithium, le baryum et le calcium. D'autres savants sont arrivés à des résultats analogues par électrolyse des chlorures métalliques fondus; la décomposition est généralement plus facile qu'avec les oxydes. Bunsen prépara ainsi, en 1855, le magnésium, isolé déjà par Bussy, et, en collaboration avec Mathiessen, il obtint en assez grande quantité le baryum, le strontium et le calcium, dont les propriétés étaient jusqu'alors restées à peu près inconnues.

Décomposition de l'acide fluorhydrique. — C'est encore par l'emploi

---

[1] H. Davy, *Bibliothèque britannique*, t. XXXIX.

de l'électricité que M. Moissan[1] a pu, dans ces dernières années, obtenir le fluor, ce corps simple que depuis près d'un siècle bien des chimistes éminents avaient cherché à isoler, mais sans y réussir.

L'expérience a été faite dans un tube en U en platine, dont les deux branches peuvent être fermées au moyen de bouchons en fluorine que traversent deux tiges de platine iridié servant d'électrodes; à la partie supérieure de chacune des branches est soudé un tube abducteur, également en platine.

De l'acide fluorhydrique pur et anhydre, préparé avec toutes les précautions indiquées par M. Fremy, est introduit dans l'appareil parfaitement desséché, et celui-ci plongé dans un bain de chlorure de méthyle. Si l'on réunit alors les électrodes aux deux pôles extrêmes d'une pile de 20 éléments Bunsen, on constate que le courant ne passe pas : ce liquide est si peu conducteur qu'il peut arrêter totalement un courant de 25 ampères. Mais s'il existe dans l'appareil une très petite quantité d'eau, le courant passe, il se dégage de l'oxygène ozonisé et de l'hydrogène, et, dès que l'eau a disparu, le courant est interrompu.

On rend le liquide conducteur en y ajoutant une petite quantité de fluorhydrate de fluorure de potassium desséché et fondu. Dans ce cas, la décomposition se produit d'une façon régulière : au pôle négatif se dégage de l'hydrogène, et au pôle positif un gaz incolore dans lequel le silicium cristallisé brûle avec éclat en se transformant en fluorure de silicium.

M. Moissan a étudié l'action de ce corps sur les métalloïdes, sur les métaux et sur les matières organiques; il s'est assuré que ni l'acide fluorhydrique gazeux ni un mélange de cet acide et d'ozone ne donnait les réactions qu'il a observées, que les produits employés étaient parfaitement exempts de chlore; c'était donc ou bien le fluor, ou bien un perfluorure d'hydrogène. L'action de ce gaz sur le fer donnant, sans dégagement d'hydrogène, du fluorure de fer dont le poids correspond au poids d'hydrogène dégagé au pôle négatif, montre que ce gaz est bien le fluor.

Conditions nécessaires à l'électrolyse. — Il est inutile de multiplier ces exemples particuliers, car nous aurons occasion d'en examiner encore un certain nombre quand nous parlerons des principales applications de l'électrolyse; mais nous pouvons dire que tous les composés binaires

(1) Moissan, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CIII.

susceptibles d'être amenés à l'état liquide sans décomposition, par l'action de la chaleur, s'ils sont à cet état conducteurs de l'électricité, éprouvent, sous l'influence du courant, un dédoublement analogue : un des éléments se porte au pôle positif, l'autre au pôle négatif, et si l'électrolyte renferme un métal, c'est toujours lui qui se rend au pôle négatif.

Les mêmes phénomènes s'observent également si les composés binaires sont amenés à l'état liquide par dissolution ; mais, dans ce cas, le dissolvant peut, lui aussi, éprouver une décomposition.

Si l'on prend pour électrolyte un sel oxygéné, c'est-à-dire un composé ternaire, on obtient au pôle négatif le métal, au pôle positif de l'oxygène et l'acide anhydre, qui s'hydrate si l'on opère sur un électrolyte dissous et peut se décomposer, s'il n'est pas stable, à la température à laquelle le sel doit être maintenu pour laisser passer le courant.

Sous le rapport de la décomposition électrolytique, il n'y a donc aucune distinction à établir entre les combinaisons d'un métal avec un métalloïde et les sels proprement dits. Le métal, ou élément électropositif, est uni à un radical ou élément électronégatif, simple dans le premier cas, complexe dans le second.

Il est bien entendu que, pour observer les phénomènes que nous venons de décrire, il est nécessaire que le vase qui renferme l'électrolyte et les deux électrodes soient inattaquables aussi bien par le composé que par ses produits de décomposition.

On admet généralement que la décomposition n'est possible que pour les corps liquides; mais les remarquables expériences de M. Marchese, sur le traitement électrique des mattes cuivreuses employées comme anodes, semblent démontrer que, pour électrolyser un composé, il n'est pas absolument nécessaire de l'amener d'abord à l'état liquide par fusion ou par dissolution.

Toute cause susceptible d'augmenter la conductibilité favorise l'électrolyse : c'est ainsi qu'agit la chaleur, qui facilite la décomposition de l'eau et des dissolutions salines; pour cette raison, les corps fondus sont généralement électrolysables, à moins qu'à cet état ils ne soient pas conducteurs : c'est le cas de l'iodure de soufre, des sulfures d'arsenic, des acides margarique et stéarique, etc. Parmi les corps liquides à la température ordinaire et qui, n'étant pas conducteurs par eux-mêmes, ne sont pas électrolysables à l'état de pureté, nous citerons : l'eau, le perchlorure d'antimoine, le tétrachlorure d'étain, les alcools, les éthers, les huiles grasses, etc.

Actions secondaires. — Il est rare que le résultat final de l'électrolyse soit rigoureusement conforme à l'énoncé que nous avons donné : apparition de l'élément électronégatif au pôle positif, de l'élément électropositif au pôle négatif.

Déjà, quand le radical oxygéné d'un sel métallique se dédouble au pôle positif en oxygène et acide anhydre, on peut dire qu'il se produit une action secondaire ; mais celle-ci est indépendante des conditions de l'expérience, puisqu'elle est due à l'instabilité du radical complexe.

C'est encore un phénomène du même genre qui se produit au pôle négatif lorsqu'on électrolyse un sel ammoniacal. Dans cette expérience, réalisée par Gay-Lussac et Thenard, en opérant avec un fragment de chlorhydrate d'ammoniaque, comme l'avait fait Seebeck avec la potasse, le chlore se dégage au pôle positif et le radical *ammonium* instable se dédouble au pôle négatif en ammoniaque et hydrogène.

D'autres actions secondaires peuvent provenir de la nature du voltamètre, des électrodes, ou bien de l'électrolyte lui-même ; nous allons les examiner successivement.

Lorsqu'on emploie un courant très énergique pour décomposer l'eau dans un voltamètre en verre, il arrive quelquefois qu'il se forme une base au pôle négatif, un acide au pôle positif, et plusieurs physiciens avaient pensé que ces substances entraient dans la composition de l'eau ; mais Davy, en répétant l'expérience avec des vases de marbre, d'agate, d'or, etc., reconnut que la base et l'acide provenaient de sels entrant dans la composition du verre.

Si le métal des électrodes est susceptible de se combiner avec l'un des éléments de l'électrolyte, le résultat final de l'électrolyse peut se trouver modifié. Nous avons déjà vu que, dans les premières expériences de Carlisle et Nicholson, le dégagement gazeux se produisait exclusivement au pôle négatif; à l'autre pôle, l'oxygène se combinait avec l'électrode de laiton ; la combinaison du métal à l'oxygène est ici facilitée par la présence d'une petite quantité d'ozone.

De même, si l'électrode positive est formée d'un métal oxydable et qu'on l'emploie pour l'électrolyse d'un sel oxygéné de ce métal, les éléments du radical électronégatif complexe, qui se portent à sa surface, se combinent à elle pour régénérer l'électrolyte et maintenir constante, au moins théoriquement, la concentration de la dissolution. Le phénomène électrique se réduit alors à un transport du métal de l'anode à la cathode. Mais ce n'est que pour une intensité du courant, comprise entre des valeurs déterminées

pour des électrodes de surface également comprise entre de certaines limites, qu'on observe une diminution de poids de l'anode égale à l'augmentation de poids de la cathode. Le plus souvent la variation de poids de l'anode est moindre que celle de la cathode, et cela est facile à comprendre : l'acide préalablement hydraté, qui tend à se combiner avec l'oxyde métallique, tend aussi à se diffuser dans le liquide, de sorte que la régénération de l'électrolyte dépend à la fois de la quantité d'acide mise en liberté par le courant et de celle qui est emportée par diffusion pendant le même temps; l'augmentation de poids de la cathode doit donc, lorsqu'elle n'est pas égale à la diminution de poids de l'anode, lui être toujours supérieure, et cependant, notamment pour le sulfate de cuivre, le contraire s'observe quelquefois. Ce fait, découvert par Jacobi, a été expliqué par M. E. Becquerel (¹). Ce savant a reconnu que, le sulfate de cuivre du commerce étant toujours un peu acide, si le courant est suffisamment énergique pour décomposer l'eau, l'oxygène qui en résulte forme, avec l'acide, du sulfate de cuivre, d'où une diminution de poids de l'anode qui n'est pas liée à la décomposition du sulfate de cuivre existant dans le voltamètre; mais si l'on répète l'expérience avec du sulfate bien neutre, le phénomène ne s'observe plus.

Ces électrodes oxydables ont reçu le nom d'*électrodes* ou d'*anodes solubles;* elles sont fréquemment employées en galvanoplastie, parce que, dans des conditions convenables, elles maintiennent au bain une concentration constante et qu'avec elles l'électrolyse s'effectue par un courant de moindre énergie.

Supposons maintenant qu'on opère la décomposition de l'eau acidulée avec des électrodes de platine, de nickel ou de palladium; ces métaux absorberont au pôle négatif des quantités souvent très grandes d'hydrogène. Le premier peut en absorber environ 80 fois son volume, le deuxième 100 à 200, suivant la manière dont il a été préparé, le troisième 900. Il résulte de là que le voltamètre à électrodes de platine ne donne rigoureusement la composition de l'eau que si l'on a soin de former l'électrode négative par un fil de platine de très faible surface.

L'électrolyse permet de montrer facilement l'absorption de l'hydrogène par ces métaux, en particulier par le palladium. On prend pour électrode négative une lame de ce métal, dont l'une des faces a été recouverte d'un

---

(¹) Becquerel, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XVII.

vernis destiné à empêcher l'hydrogène de se fixer de ce côté. Dès que le circuit est fermé, on voit la lame de palladium se courber sur elle-même, la face vernie formant la surface concave; en effet, le palladium hydrogéné a un volume plus grand que le métal pur, et comme, des deux faces de la lame, une seule augmente de volume, celle-ci doit se trouver à l'extérieur de la surface courbe. En intervertissant les pôles, une nouvelle action secondaire se produit; l'oxygène réduit la combinaison hydrogénée et la lame se redresse.

De toutes les actions secondaires qui peuvent se produire, celles qu'on observe le plus fréquemment sont dues à l'électrolyte lui-même. Nous en citerons quelques exemples.

Lorsqu'on soumet à l'électrolyse l'eau acidulée par l'acide sulfurique, on obtient le plus souvent au pôle positif soit de l'eau oxygénée, soit de l'acide persulfurique, ces deux corps provenant de l'action de l'oxygène naissant sur l'eau ou sur l'acide sulfurique.

Sous l'influence du courant, l'acide azotique tend à se dédoubler d'abord en hydrogène au pôle négatif et en un mélange d'acide hypoazotique et d'oxygène au pôle positif; mais, au contact de l'eau, ce mélange se transforme en acide azoteux, acide azotique et oxygène; quant à l'hydrogène qui s'est porté au pôle négatif, il y réagit sur les produits nitreux en donnant de l'ammoniaque, et la réaction s'arrête au bout d'un certain temps, parce que ce composé offre une très grande résistance au passage du courant. Mais si l'on mélange l'acide azotique avec de l'acide sulfurique, on obtient assez rapidement la transformation complète de l'acide azotique en sulfate d'ammoniaque.

L'acide chlorhydrique étendu d'eau donne, au pôle négatif, de l'hydrogène; au pôle positif, du chlore et de l'oxygène, lesquels s'unissent pour former un composé oxygéné du chlore, le plus stable dans les conditions de l'expérience, l'acide perchlorique, et c'est là, d'après M. Riche, le procédé le plus commode pour préparer une dissolution de cet acide.

Le chlorhydrate d'ammoniaque en solution saturée se dédouble d'abord en hydrogène et ammoniaque au pôle négatif, en chlore au pôle positif, et ce dernier, en réagissant sur l'ammoniaque libre diffusée, donnera lieu à la régénération d'une partie du chlorhydrate d'ammoniaque avec dégagement d'azote et de chlorure d'azote.

Enfin, il est à peine besoin de faire remarquer que, si l'électrolyse met en liberté un élément qui dans les conditions ordinaires réagirait sur l'électrolyte, il en résultera encore une action secondaire. Ainsi, soumis à

l'électrolyse, un sel de protoxyde de fer se peroxyde dans le voisinage du pôle positif.

De même, si l'on place dans un tube en U une dissolution de sulfate de potasse colorée avec une infusion de choux rouge, laquelle est bleuâtre, et qu'on fasse plonger dans chacune des branches une lame de platine reliée à l'un des pôles d'une pile, on obtient sur chacune un dégagement gazeux, en même temps que le liquide rougit au pôle positif et verdit au pôle négatif. Tout semble donc s'être passé comme si le sulfate de potasse s'était décomposé en acide sulfurique et en potasse, les deux gaz provenant de la décomposition simultanée de l'eau ; mais il est facile de montrer que le dégagement d'hydrogène est en partie le résultat d'une action secondaire et que la décomposition du sulfate de potasse s'effectue bien comme celle du sulfate de cuivre, en métal au pôle négatif, en oxygène et acide sulfurique anhydre au pôle positif. Il suffit de prendre pour pôle négatif une petite coupelle remplie de mercure ; l'amalgame qui se forme décomposant l'eau assez lentement, on peut, en le séchant et le distillant, y retrouver du potassium.

Cette décomposition, en acide et base des sels alcalins dans l'électrolyse, est une des raisons qui avaient conduit Berzélius à regarder les sels comme résultant de la combinaison d'un acide anhydre avec une base anhydre, et, par suite, tous les composés comme formés par l'union d'un élément ou d'un groupement électronégatif avec un élément ou un groupement électropositif.

Application de ces réactions secondaires. — Ces réactions secondaires ont été souvent utilisées par M. Becquerel dans ses recherches électrochimiques pour obtenir, à l'état cristallisé, des substances que les réactions chimiques ordinaires donnent généralement à l'état amorphe.

Ainsi, on sait que si l'on plonge, à l'abri du contact de l'air, une lame d'argent ou de cuivre dans l'acide chlorhydrique, ces métaux ne sont pas sensiblement attaqués ; mais si l'on met en contact avec le métal une substance conductrice et inattaquable, comme un morceau de graphite, l'action très faible de l'acide sur le métal détermine la production d'un courant dont l'argent est le pôle positif et le graphite le pôle négatif. Ce courant augmente l'action décomposante qu'exerçait seul le métal sur l'acide : le chlore se combine au métal et, comme la réaction est très lente, le chlorure formé cristallise. On obtient ainsi de beaux octaèdres de chlorure

d'argent qui, au bout d'un an où deux, peuvent atteindre plusieurs millimètres de côté. Avec le cuivre il se forme du protochlorure cristallisé en tétraèdres très brillants. Quant à l'hydrogène, il s'unit au carbone pour former des hydrocarbures.

Pour obtenir l'oxyde cuivreux cristallisé, on peut opérer de la façon suivante : on prend un tube à essai assez étroit, au fond duquel on place de l'oxyde cuivrique anhydre; on verse par-dessus de l'azotate de cuivre et l'on plonge une lame de cuivre à la fois dans le liquide et dans l'oxyde de cuivre solide, puis on ferme le tube hermétiquement. Au bout d'un temps qui varie avec le diamètre du tube, mais qui n'excède généralement pas une huitaine de jours lorsque le diamètre du tube n'est que de 5^{mm} à 6^{mm}, on voit apparaître sur la partie de la lame de cuivre plongée dans le liquide de petits cristaux octaédriques, rouge rubis, d'oxyde cuivreux. En même temps, il se dépose sur la partie inférieure de la lame des cristaux octaédriques de cuivre métallique, et souvent des cristaux aciculaires d'azotate d'ammoniaque.

Voici l'explication de ces différents phénomènes :

Au contact de l'oxyde cuivrique l'azotate de cuivre se change partiellement en azotate basique, et le liquide qui baigne l'oxyde, se mélangeant difficilement avec celui qui est à la partie supérieure, est bientôt moins concentré que celui qui est au-dessus. Dans ces conditions, la lame de cuivre est plongée à la fois dans deux solutions de concentration différente, et il en résulte la production d'un courant dans lequel la partie supérieure de la lame est le pôle positif. Ce courant décompose le nitrate de cuivre, et l'oxygène mis en liberté, en réagissant sur la lame métallique, forme de l'oxyde cuivreux; quant au métal, il se porte à la partie inférieure; puis l'acide azotique qui provient du dédoublement de l'azotate de cuivre se transforme au pôle négatif en ammoniaque, qui s'unit à l'acide azotique non décomposé pour former l'azotate d'ammoniaque, ainsi que nous l'avons déjà expliqué plus haut. Comme toutes ces réactions s'effectuent avec une extrême lenteur, les produits qui en résultent cristallisent.

Un grand nombre de corps ont été obtenus cristallisés par cette méthode, et ces quelques exemples suffiront pour faire comprendre comment on variera dans chaque cas la disposition expérimentale, suivant les propriétés de la substance considérée.

Électrolyse des composés organiques. — On ne connaît encore qu'un petit nombre de faits relatifs à l'action du courant sur les composés orga-

niques. Les recherches qui ont été faites sur ce sujet ont porté presque exclusivement sur des acides et sur leurs sels. Il résulte d'expériences faites par M. Bourgoin ([1]) que l'électrolyse des sels organiques est tout d'abord analogue à celle des sels minéraux : le métal se porte au pôle négatif où il décompose l'eau s'il est alcalin, et au pôle positif on trouve de l'oxygène et l'acide anhydre qui peut s'hydrater; mais l'oxygène, qui est sans action sur l'acide minéral, peut, dans des conditions déterminées, oxyder soit partiellement, soit totalement, l'acide organique, de sorte que, finalement, on observera au pôle positif de l'acide carbonique et des produits de combustion incomplète de l'acide. C'est là un phénomène secondaire qui ne peut étonner : il est analogue à une réaction indiquée par M. Schützenberger, celle de l'anhydride acétique sur le bioxyde de baryum, où l'on observe la formation d'hydrure d'éthylène.

Voici, par ordre chronologique, les principaux résultats obtenus dans l'électrolyse de composés organiques :

Pelletier, au moyen d'un courant énergique, a pu retirer d'une dissolution d'opium de la morphine en flocons légers au pôle négatif, et de l'acide méconique au pôle positif.

L'électrolyse des benzoates alcalins donne au pôle négatif de l'hydrogène, et l'alcali, au pôle positif, de l'acide benzoïque; une décomposition analogue s'observe sur l'acétate de potasse lorsque la dissolution est neutre; mais si elle est légèrement alcaline, à l'oxygène provenant de la décomposition du sel vient s'ajouter celui de l'alcali, et, au lieu d'avoir l'acide hydraté, on obtient ses produits de combustion, l'acide carbonique et l'hydrure d'éthylène.

M. Kolbe, qui a le premier étudié l'électrolyse de l'acétate de potasse, a observé une décomposition semblable pour le valérianate : formation de dibutyle et d'isobutylène au pôle positif.

L'électrolyse d'un mélange de valérate et d'œnanthylate de potasse donne différents produits gazeux, parmi lesquels Würtz a pu isoler un hydrocarbure mixte, le butyle-hexyle.

Les sels alcalins de l'acide succinique ont donné à M. Kékulé de l'éthylène dans les mêmes conditions, et ceux des acides fumarique et maléique, de l'acétylène.

M. Berthelot a soumis à l'électrolyse un acide tribasique, l'acide aconitique, dans l'espoir d'obtenir de la benzine par polymérisation du radical

---

([1]) Bourgoin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV.

de l'acide, mais les éléments du carbure ont été partiellement brûlés par l'oxygène naissant, et il n'a isolé que de l'oxyde de carbone mêlé d'une petite quantité d'acétylène.

M. Bourgoin a effectué des recherches très étendues sur les acides organiques. Il a observé que, dans l'électrolyse de l'acide formique et de ses sels, il se dégage au pôle négatif de l'hydrogène, et qu'au pôle positif deux résidus acides s'unissent pour régénérer de l'acide formique avec dégagement d'acide carbonique. L'acide benzoïque ne donne de diphényle dans aucune condition. L'acide oxalique se décompose en hydrogène et acide carbonique; les oxalates se comportent de même. Le tartrate de potasse parfaitement neutre donne au pôle positif de la crème de tartre et de l'acide carbonique; si le sel est alcalin, la décomposition est différente, et l'on obtient au pôle positif de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'oxygène et de l'hydrure d'éthylène; la présence de ce dernier gaz s'explique par une décomposition préalable du tartrate en acide carbonique et acétate, ce dernier subissant à son tour la réaction indiquée par Kolbe. L'acide malique donne de l'aldéhyde au lieu d'acide acétique.

L'électrolyse d'un mélange d'eau et d'acétone a donné à M. Friedel de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'acide carbonique.

M. Riche a pu préparer dans l'obscurité de l'acide monochloracétique par électrolyse d'un mélange d'acide acétique et d'acide chlorhydrique; il est arrivé au même résultat en partant d'un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique; l'alcool est d'abord transformé par oxydation aux dépens de l'oxygène de l'eau en aldéhyde, puis en acide acétique.

Les quelques exemples qui précèdent suffisent à montrer l'intérêt de ces phénomènes; mais la complexité des réactions ne permet pas, dans l'état actuel de nos connaissances, de formuler aucune règle précise de décomposition de ces substances. On peut seulement dire que, dans l'électrolyse d'un composé organique, les éléments basiques se portent au pôle négatif, les éléments acides au pôle positif, et que ces éléments, mis en liberté, donnent généralement naissance, par des réactions secondaires avec le corps mis en expérience, à des composés que les méthodes chimiques sont souvent impuissantes à produire.

Appauvrissement inégal du liquide électrolytique aux deux pôles du voltamètre. — Prenons, pour effectuer une électrolyse, un voltamètre disposé de telle sorte que les liquides qui entourent les deux électrodes ne puissent pas se mélanger, bien que communiquant directement entre eux,

et puissent en être facilement extraits pour en faire l'analyse; celui imaginé par M. Bourgoin pour ses recherches sur l'électrolyse des acides organiques est dans ce cas. Il se compose d'un tube percé à sa partie inférieure d'une petite ouverture de $\frac{3}{10}$ à $\frac{4}{10}$ de millimètre de diamètre, et fermé à sa partie supérieure par un bouchon de caoutchouc traversé par l'une des électrodes, par un siphon longeant cette électrode et permettant d'effectuer les prises de liquide, et par un tube de dégagement. Ce premier tube est entouré d'un autre et dans l'espace annulaire, dont la section est la même que celle du tube intérieur, se trouvent la seconde électrode ainsi qu'un siphon analogue au premier.

En employant un tel voltamètre pour électrolyser une dissolution de sulfate de potasse, par exemple, on trouve que la diminution de concentration est la même aux deux pôles; que si un poids π de sulfate de potasse a été décomposé, il en a disparu $\frac{\pi}{2}$ aussi bien au pôle positif qu'au pôle négatif.

Si l'on remplace la dissolution de sulfate de potasse par une dissolution d'azotate de potasse, on observe qu'au bout d'un certain temps le liquide est plus pauvre en azotate de potasse au pôle négatif qu'au pôle positif. Pour un poids π d'azotate décomposé, il a disparu $0{,}614\,\pi$ au pôle négatif et $0{,}386\,\pi$ au pôle positif.

Ce phénomène a été signalé pour la première fois par Daniell et Miller. Ils avaient pris un voltamètre divisé en deux compartiments par une cloison poreuse; dans chacun se trouvait une dissolution de sulfate de cuivre, et en analysant, après le passage du courant, le liquide baignant chaque électrode, ils trouvèrent que le métal déposé sur l'électrode négative provenait uniquement du compartiment négatif.

De semblables résultats ont été observés par Pouillet (¹) sur le chlorure d'or; il employait une série de tubes en U, dont la partie recourbée n'avait qu'un faible diamètre, et faisait passer le courant de l'un à l'autre au moyen de fils de platine; au bout d'un certain temps, les branches négatives des tubes étaient complètement décolorées et l'analyse prouvait que les branches positives n'avaient pas perdu de chlorure d'or. L'électrolyse des chlorures et sulfates de cuivre, de nickel, de zinc, etc., présente aussi des phénomènes analogues.

M. Bourgoin a montré que pour les sels à acides organiques l'appauvrissement se produit plus rapidement au pôle positif qu'au pôle négatif.

(¹) Bourgoin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XIV.

M. Bouty désigne sous le nom d'*électrolyses normales* celles pour lesquelles l'appauvrissement aux deux pôles est le même; les autres sont des *électrolyses anomales*.

On a proposé plusieurs interprétations de ces électrolyses anomales.

Hittorf en a donné l'explication suivante : il suppose que les éléments en lesquels l'électrolyte se trouve dédoublé circulent dans le liquide pour se rendre aux deux pôles avec des vitesses différentes; il appelle *nombres de transport* les fractions du poids de sel décomposé représentant la perte de concentration à chaque pôle, et il admet que les vitesses avec lesquelles les éléments se déplacent sont proportionnelles à ces nombres.

Une seconde interprétation, due à M. Svante Arrhénius (1), repose sur l'hypothèse que la molécule électrolytique n'est pas nécessairement identique à la molécule chimique. La composition de cette molécule électrolytique serait, pour chaque cas particulier, déterminée par la condition qu'elle explique l'appauvrissement observé. Supposons, par exemple, que, dans une dissolution, un sel soit polymérisé (c'est là un fait que les expériences calorimétriques tendent à établir dans certains cas) et que sa molécule, au lieu d'être représentée par le symbole MA, le soit alors par M^2A^2, l'électrolyse pourra se produire de trois manières différentes :

1° M^2 se portera au pôle négatif, A^2 au pôle positif, et l'électrolyse sera normale.

2° M^2A se rendra au pôle négatif où il se dédoublera en M + MA, et A ira au pôle positif. La perte est, dans ce cas, égale d'abord à chacun des deux pôles; mais, par suite de la décomposition de M^2A au pôle négatif, une quantité de l'électrolyte égale à celle qui avait disparu s'y trouve à chaque instant restituée et la concentration à ce pôle reste constante; la décomposition paraîtra alors se produire uniquement aux dépens du liquide qui avoisine l'électrode positive, les nombres de transport seront respectivement égaux à o et à 1.

3° M se portera au pôle négatif et MA^2 au pôle positif, où il y aura dédoublement en MA + A; on observera alors au pôle positif ce que nous venons de signaler pour le pôle négatif, et inversement.

Cet exemple suffit pour faire comprendre le mécanisme de ces décompositions et l'on conçoit que, suivant le degré de complication de la molécule électrolytique, on pourra obtenir pour les nombres de transport tous les intermédiaires entre o et 1.

---

(1) Svante Arrhénius, *Journal de Physique*, 2e série, t. VI.

L'hypothèse de M. Svante Arrhénius présente sur la précédente l'avantage d'expliquer en même temps les variations de la conductibilité moléculaire que M. Bouty a rattachées à celles des nombres de transport.

Il est à remarquer qu'un grand nombre de sels n'ont une électrolyse anomale qu'en dissolution concentrée et que, si l'on augmente la dilution, leur électrolyse tend à devenir normale.

Enfin, aucun phénomène du genre de ceux que nous venons de signaler n'a, jusqu'à ce jour, été observé dans l'électrolyse des sels fondus.

Phénomènes mécaniques exercés par les dépôts métalliques. — Les dépôts métalliques exercent sur les électrodes des effets mécaniques considérables, qui ont été découverts par M. Mills (1) et étudiés par M. Bouty (2). Il a employé dans cette étude un thermomètre dont le réservoir était argenté et qui constituait l'électrode négative. La pression exercée par le dépôt métallique est permanente, elle se traduit par un déplacement du zéro du thermomètre.

La loi que suivent ces déplacements E, pour une densité invariable du courant qui produit le dépôt, est donnée par la formule empirique

$$E = \frac{At}{B+t},$$

où t représente le temps pendant lequel le courant a passé et B une constante qui varie en raison inverse de la densité du courant à la surface du thermomètre.

Il est naturel de supposer que cette contraction résulte d'une variation de température subie par le métal immédiatement après son dépôt, et le phénomène de Peltier, auquel se superpose le dégagement de chaleur provenant de la résistance de l'électrolyte, fait varier la température au voisinage de l'électrode négative, précisément dans le sens nécessaire pour interpréter le résultat de l'expérience.

Anneaux de Nobili. — Quand le dépôt sur les électrodes est en couche très mince, il présente des couleurs irisées semblables à celles que donnent les lames minces. Nobili (3), qui a le premier observé ces colorations, leur

(1) Mills, *Proceedings of the royal Society*, t. XXVI.
(2) Bouty, *Journal de Physique*, 1re série, t. VIII et X.
(3) Nobili, *Archives de l'Électricité*, t. I.

a donné le nom d'*apparences électrochimiques*. Il les obtenait de la manière suivante : il réunissait à l'un des pôles d'une pile une plaque métallique polie, garnie d'un rebord en cire, et sur laquelle il plaçait une solution électrolytique. Un fil de platine communiquant avec l'autre pôle était enfoncé normalement dans le liquide jusqu'à une faible distance de la plaque et, en faisant passer le courant, il se produisait, en quelques secondes, autour de la pointe, des anneaux circulaires dus à un dépôt d'oxyde ou de métal si la plaque est négative, probablement à une altération de la surface par les acides si elle est positive. Si l'on présente à la plaque deux pointes assez rapprochées l'une de l'autre communiquant avec le même pôle de la pile, on a deux systèmes d'anneaux, qui se rapprochent dans les parties voisines. Si, au contraire, la plaque étant isolée, les pointes apportent les électricités contraires, les anneaux se déforment comme s'ils se repoussaient.

M. Guébhard [1] a montré que, quels que soient le nombre et la forme des électrodes, le dessin qui recouvre la plaque fournit un diagramme qui présente une analogie complète avec le diagramme des lignes équipotentielles que donnerait la théorie de Kirchhoff pour une plaque conductrice limitée au même contour et en contact avec ces électrodes. Il a proposé cette méthode expérimentale pour la solution graphique des problèmes de ce genre qui n'ont pas été soumis au calcul.

M. Lucas [2] a donné récemment une application des plus originales des figures équipotentielles de M. Guébhard. Il est parvenu, au moyen de ces figures, à résoudre graphiquement et d'une façon immédiate les équations algébriques de degré quelconque.

Voici en quoi consiste cette méthode :

Soit une équation de degré p, à coefficients numériques réels,

$$F(z) = 0.$$

Prenons arbitrairement $(p+1)$ quantités réelles et inégales $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{p+1}$ représentées chacune par un point de l'axe des x; formons le polynôme $f(z)$ qui admet ces $(p+1)$ quantités comme racines, puis décomposons en fractions simples la fraction rationnelle $\frac{F(z)}{f(z)}$, nous aurons

$$\frac{F(z)}{f(z)} = \sum \frac{\mu}{z-\lambda}.$$

---

(1) Guébhard, *Journal de Physique*, 2e série, t. I.

(2) Lucas, *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, t. CVI.

Les paramètres μ, faciles à calculer, caractérisent complètement le polynôme $F(z)$.

Ceci posé, plaçons en chacun des points $\lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{p+1}$ des pointes d'électrodes déversant, sur le plan de la figure assimilé à un conducteur homogène, des quantités d'électricité proportionnelles aux paramètres μ, et les points nodaux des lignes équipotentielles du régime électrique seront les points racines de l'équation proposée.

La méthode de M. Guébhard donnant immédiatement les lignes équipotentielles détermine donc graphiquement ces racines.

Électrolyse par courants alternatifs. — Jusqu'à présent, nous avons supposé qu'on emploie des courants continus; nous devons dire maintenant quelques mots de l'électrolyse par courants alternatifs. Cette question a été étudiée récemment par MM. Maneuvrier et Chappuis [1].

Lorsqu'on fait passer les courants alternatifs d'une machine dynamo-électrique dans un voltamètre renfermant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, et dont les électrodes ont des dimensions relativement grandes, on n'observe généralement pas de dégagement gazeux. Par exemple, avec des courants de 300 volts et de 5 ampères, il n'y a pas traces de gaz sur les électrodes lorsque celles-ci ont un diamètre supérieur à 1^{mm} et une longueur supérieure à 5^{cm}. C'est là ce qui explique l'opinion assez répandue que les courants alternatifs sont aussi incapables de décomposer l'eau que de dévier l'aiguille d'un galvanomètre; mais cette incapacité d'électrolysation n'est qu'apparente, et si, avec les mêmes courants alternatifs, on prend pour électrodes des fils fins et courts, on voit apparaître le dégagement gazeux.

Ainsi les produits de l'électrolyse apparaissent à partir d'une certaine valeur de la surface des électrodes qui dépend de l'intensité des courants. Les gaz obtenus sont un mélange d'hydrogène et d'oxygène, dont le volume total dégagé par ampère-heure est toujours inférieur à la quantité théorique, 624^{cc}. De plus, l'oxygène est mélangé d'une assez forte proportion d'ozone; ce fait paraît jouer un rôle important dans l'interprétation du phénomène observé. Étant donnée, en effet, la production simultanée sur une même électrode d'oxygène ozonisé et d'hydrogène naissant, une action extérieure très faible doit provoquer la combinaison de ces deux gaz,

[1] Maneuvrier et Chappuis, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. CVI.

et cette cause déterminante est le pouvoir condensant du platine, lequel est proportionnel à la surface des électrodes. Il résulte de là que le volume gazeux recueilli doit être d'autant moindre que la surface des électrodes est plus grande.

CHAPITRE II.

LOIS DE L'ÉLECTROLYSE.

Après avoir étudié dans ce qui précède les réactions électrolytiques au point de vue purement qualitatif, nous nous occuperons maintenant des lois qui régissent ces phénomènes.

Première loi de Faraday. — *Les différentes parties d'un circuit sont identiques au point de vue électrochimique.*

Prenons, par exemple, deux éléments Bunsen associés en tension et intercalons dans le circuit plusieurs voltamètres à eau acidulée, nous constaterons que, quelle que soit leur position par rapport aux pôles de la pile, la quantité d'hydrogène mis en liberté est la même dans chacun d'eux au bout du même temps, et la loi se vérifie également si l'on interpose des voltamètres entre les deux éléments. Le même fait s'observe aussi lorsqu'on remplace les voltamètres à eau par des voltamètres quelconques, à sulfate de cuivre par exemple : les poids de cuivre déposé sur les cathodes au bout du même temps sont égaux.

Il est à remarquer que la loi se vérifie encore pour des voltamètres de même nature quelles que soient la largeur, la nature et la distance des électrodes, quelle que soit aussi la substance que l'on emploie pour rendre l'électrolyte conducteur dans le cas où il ne l'est pas par lui-même. Faraday a expérimenté sur des voltamètres aussi différents que possible ; l'eau a été rendue conductrice dans l'un avec de l'acide sulfurique, dans un autre avec de l'acide phosphorique, dans un autre encore avec de la potasse, et, dans tous, les quantités d'oxygène et d'hydrogène mis en liberté ont été les mêmes.

Seconde loi de Faraday. — *Si l'on interpose dans un circuit électrique différents électrolytes, la quantité de substance décomposée dans chacun d'eux est proportionnelle au temps, et les poids des différents éléments mis en liberté dans chaque voltamètre au bout du même temps sont proportionnels à leur équivalent chimique.*

Faisons passer un même courant dans deux voltamètres renfermant l'un de l'eau acidulée, l'autre une dissolution de chlorure de cuivre. Le premier sera construit comme nous l'indiquerons plus loin, les électrodes seront recouvertes d'éprouvettes graduées, préalablement remplies d'eau acidulée; dans le second, on aura pesé l'électrode négative, l'électrode positive sera en graphite. Au bout d'un certain temps, on ouvre le circuit, on mesure le volume d'hydrogène et l'on en déduit son poids, soit p; on note l'augmentation de poids de la cathode du second voltamètre, soit P; et l'on trouve que

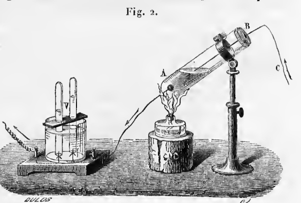
$$\frac{p}{P} = \frac{1}{31,75}:$$

c'est le rapport des équivalents de l'hydrogène et du cuivre.

Faraday a aussi expérimenté sur des électrolytes fondus, et il a d'abord choisi un sel facilement fusible, le chlorure stanneux. La disposition expérimentale était la suivante :

Le fond d'un tube de verre cylindrique (*fig.* 2) était traversé par un fil de platine A relié au pôle négatif et terminé à l'intérieur par une petite sphère de même métal; le chlorure stanneux introduit dans le tube était fondu au moyen d'une lampe à alcool, maintenue au-dessous du tube un peu incliné, et l'on faisait plonger très légèrement dans le liquide une électrode positive B en graphite; un voltamètre à eau était intercalé dans le même circuit. Soient p le poids de l'hydrogène, P l'augmentation de poids du tube à essai débarrassé du chlorure non décomposé; Faraday a trouvé

Fig. 2.



$$\frac{p}{P} = \frac{1}{58,53}.$$

En opérant de même avec le chlorure de plomb, il a trouvé

$$\frac{p}{P} = \frac{1}{101}.$$

Ces nombres sont un peu différents des rapports $\frac{1}{59}$ et $\frac{1}{103,5}$ qu'exigerait la théorie; mais ils s'expliquent, comme nous le verrons plus loin, par la formation de composés plus riches en chlore provenant de l'action sur l'électrolyte du métalloïde mis en liberté au pôle positif.

Cette loi n'a été vérifiée par Faraday que sur des composés binaires, dans lesquels le rapport des équivalents des éléments était égal à l'unité.

Matteucci (1) a prouvé que la loi de Faraday s'étendait aux sels oxygénés, tels que le sulfate de cuivre, l'azotate d'argent, l'azotate de plomb, qui ne renferment que 1 équivalent d'oxygène pour 1 équivalent de base. La vérification s'effectue aussi bien avec les sels fondus qu'avec les sels en dissolution.

Le même savant a encore observé que, des deux chlorures de cuivre, le chlorure cuivrique seul obéit à la loi de Faraday et que le chlorure cuivreux donne dans le même temps une quantité de cuivre double, la quantité de chlore dégagé satisfaisant à la loi de Faraday; mais c'est surtout M. E. Becquerel (2) qui a étudié l'électrolyse des composés complexes pouvant être représentés par la formule M^pA^q, M étant un élément électropositif, A un élément ou un radical électronégatif quelconque, et, à la suite de ses recherches, il a formulé la loi suivante, qu'il est naturel d'appeler *loi de Becquerel :*

La loi de Faraday ne s'applique aux composés de la forme M^pA^q *que pour l'élément électronégatif, et les quantités de ces électrolytes décomposées pendant le même temps qu'un équivalent d'eau sont représentées par* $\frac{1}{q}(M^pA^q)$.

Ainsi, si l'on soumet simultanément à l'électrolyse de l'eau, du chlorure d'antimoine, du chlorure stannique, du sulfate ferrique, on trouve que les poids d'hydrogène, d'antimoine, d'étain, de fer mis en liberté sont respectivement proportionnels aux nombres

$$1, \quad \frac{122}{3}, \quad \frac{59}{2}, \quad \frac{28 \times 2}{3}.$$

(1) MATTEUCCI, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, LXXI et LXXIV.
(2) BECQUEREL, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XI.

Par conséquent, si l'on électrolyse en même temps du chlorure stanneux et du chlorure stannique, le poids d'étain obtenu avec le premier sera double de celui trouvé avec le second, et ceci peut expliquer ce fait dont nous parlions plus haut, que le poids d'étain qui se dépose dans l'électrolyse du chlorure stanneux est moindre que celui indiqué par la théorie.

La loi de Becquerel est d'une application assez générale; cependant quelques composés y font exception : l'eau oxygénée est dans ce cas, les poids d'eau et d'eau oxygénée électrolysés dans le même temps seraient, d'après elle, dans le rapport de 9 à 8,5, et l'expérience prouve qu'ils sont dans le rapport des équivalents. De même, l'acétate de cuivre neutre et l'acétate basique déposent dans le même temps la même quantité de cuivre. Les différents phosphates se comportent aussi d'une manière particulière : si l'on électrolyse simultanément le métaphosphate, le pyrophosphate neutre et l'orthophosphate neutre de soude, on trouve que pour chacun d'eux la quantité de soude mise en liberté dans le même temps est la même et les quantités d'acide phosphorique correspondantes sont par suite comme les nombres 1, $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$. Si l'on opère de même avec les trois séries de sels que forme l'acide orthophosphorique et les bases alcalines, on trouve que, pendant le temps nécessaire à la décomposition de 1 équivalent du sel $NaO, 2HO, PhO^5$, $\frac{1}{2}$ équivalent du sel $2NaO, HO, PhO^5$ et $\frac{1}{3}$ d'équivalent du sel neutre $3NaO, PhO^5$ se trouvent décomposés, de sorte que, dans chacun des voltamètres, la même quantité de soude est libérée dans le même temps et que les quantités d'acide phosphorique correspondantes sont encore comme les nombres 1, $\frac{1}{2}$ et $\frac{1}{3}$.

Il est à remarquer (et cela n'altère en rien l'exactitude de la loi de Faraday) que, quand on place dans le même circuit une série d'électrolytes différents, un certain nombre d'entre eux peuvent ne pas éprouver de décomposition. Chaque substance exige, en effet, pour sa décomposition une force électromotrice minima, au-dessous de laquelle tout phénomène électrolytique est impossible. Si la force électromotrice du courant est inférieure à un certain nombre des forces électromotrices minima exigées par les différents électrolytes, ceux-ci ne seront pas décomposés, et, s'ils sont conducteurs comme nous le supposerons, ils ne doivent plus être considérés que comme des résistances. Dans ces conditions, la loi de Faraday ne leur est pas applicable, puisqu'ils ne présentent aucun phénomène électrolytique, et ils n'ont d'autre effet que de modifier, conformément à la loi d'Ohm, le régime du courant, en absorbant inutilement une partie de l'énergie électrique.

Enfin, la loi de Faraday a été étendue par Matteucci au cas où l'électrolyte est formé d'un mélange de deux sels. Il peut alors, d'après ce qui précède, se présenter deux cas : ou bien, avec la force électromotrice dont on dispose, un seul des deux sels est décomposable, et alors la loi de Faraday s'applique à lui sans modification; ou bien les deux sels sont décomposables, et l'expérience prouve alors que, pour 1 équivalent d'hydrogène mis en liberté dans le circuit, la somme des fractions d'équivalent de chacun des métaux déposés dans le voltamètre mixte est toujours égale à l'unité. Il est bien entendu que, si dans le mélange se trouve un composé de la forme M^pA^q auquel la loi de Becquerel est applicable, il faudra, pour vérifier la loi de Matteucci, prendre pour l'équivalent électrochimique la fraction $\frac{1}{q}$ de l'équivalent chimique.

Loi de Matteucci. — *A chaque équivalent d'un composé électrolysé dans l'un quelconque des voltamètres du circuit extérieur correspond 1 équivalent de zinc dissous dans l'un quelconque des éléments de la pile.*

Le courant dans la pile est le résultat d'une action chimique, il traverse le liquide de la pile aussi bien que les électrolytes, et la loi de Matteucci montre qu'il existe une sorte d'équivalence entre les combinaisons qui s'effectuent dans la pile et les décompositions qu'elles produisent, d'une manière indirecte, dans les électrolytes.

Pour vérifier cette loi, on prendra, par exemple, une pile de Smée constituée par une lame de platine et une lame de zinc *parfaitement pur* ou de zinc ordinaire amalgamé, plongées dans l'acide sulfurique étendu, et l'on placera dans le circuit de cette pile un voltamètre à eau acidulée. La lame de zinc aura été pesée avant l'expérience, et quand on aura obtenu dans le voltamètre une quantité d'hydrogène suffisante pour qu'on puisse en mesurer le volume avec exactitude, on ouvrira le circuit. Du volume de l'hydrogène dégagé on déduira le poids de ce gaz, soit p; on pèsera de nouveau la lame de zinc, soit P la diminution de poids qu'elle aura éprouvée; on trouvera

$$\frac{p}{P} = \frac{1}{33}.$$

Si l'on cherche à répéter la même expérience en employant dans la pile une lame de zinc du commerce, la vérification n'a plus lieu : on trouve pour le rapport $\frac{p}{P}$ un nombre inférieur à $\frac{1}{33}$.

M. de la Rive (¹) a en effet montré que, si l'on plonge dans l'acide sulfurique étendu une lame de zinc pur ou amalgamé, celui-ci est d'abord attaqué très faiblement et l'hydrogène qui en résulte, en restant adhérent à sa surface, préserve le métal de l'action corrosive du liquide acide; mais, si l'on plonge en même temps dans l'acide un métal inattaquable et qu'on le réunisse au zinc par un fil conducteur, un courant électrique s'établit et le zinc se dissout tant que le circuit reste fermé.

Avec le zinc ordinaire, la dissolution a lieu même en circuit ouvert, car ce zinc renferme comme impuretés de petites quantités de plomb et de cadmium qui, étant moins oxydables que le zinc, jouent ici le même rôle que le métal inoxydable dans le cas précédent; il se forme autour des impuretés des courants locaux, fermés par la lame métallique elle-même, et l'attaque a lieu d'une manière continue.

Le poids de zinc dissous est trop grand quand on fait l'expérience avec du zinc impur, puisqu'une partie seulement de l'électricité produite par la dissolution du zinc traverse, dans ce cas, le voltamètre; il ne peut y avoir équivalence qu'entre le poids d'hydrogène et le poids de zinc dissous *utilement* dans la pile.

Il résulte de cette égalité entre le travail chimique intérieur et le travail chimique extérieur que, pour décomposer 1 équivalent d'électrolyte, il faut dissoudre 1 équivalent de zinc dans chaque couple, et, par conséquent, si l'on emploie n couples, on dépense n fois plus de zinc sans obtenir un travail chimique extérieur plus considérable. Si le circuit extérieur, y compris l'électrolyte, a une résistance négligeable, il n'y a pas un plus grand avantage à employer n couples associés en tension qu'à en employer un seul; si la résistance extérieure n'est pas négligeable, l'emploi de n couples, au lieu d'un seul, permet de réaliser la décomposition plus rapidement. Toutefois, il existe pour chaque valeur de la résistance extérieure une limite pour le nombre n, au-dessus de laquelle on ne gagne plus rien, sous le rapport de la rapidité de l'électrolyse, en augmentant le nombre des couples. Ainsi Despretz a observé que pour l'eau la décomposition s'accélère rapidement quand le nombre des éléments Bunsen croît de 2 à 8 et qu'à partir de ce nombre jusqu'à 256 le gain en vitesse est presque insensible.

Si, comme nous le dirons plus loin, nous admettons avec Faraday que la quantité d'un électrolyte décomposée est proportionnelle à la quantité

(¹) De la Rive, *Archives de l'Électricité*, t. III.

d'électricité qui l'a traversé, il résulte aussi de la loi qui précède que la quantité d'électricité qui parcourt le circuit extérieur est indépendante du nombre de couples quand la résistance extérieure est négligeable; mais elle dépend, toutes conditions égales d'ailleurs, de l'étendue des surfaces attaquées et lui est sensiblement proportionnelle. Il faudra donc, dans les opérations électrochimiques telles que la galvanoplastie, n'employer que le plus petit nombre possible de couples à larges surfaces et n'en réunir en tension que le nombre strictement nécessaire pour vaincre la résistance du circuit extérieur et produire l'électrolyse avec la vitesse que l'expérience aura indiquée comme la plus favorable à la bonne réussite de l'opération.

Loi de Daniell. — *Dans la pile, à chaque équivalent de zinc dissous utilement correspond un équivalent d'hydrogène dégagé sur le métal inoxydable.*

La loi de Daniell n'est que l'extension de la loi de Faraday à l'électrolyte constitué par le liquide de la pile, et si l'hydrogène se dégage à l'intérieur de la pile au pôle positif, tandis qu'à l'extérieur il se dégage au pôle négatif, il est facile de montrer que, dans les deux cas, la décomposition s'effectue pourtant de la même manière. En effet, à l'extérieur, le courant circule du pôle positif au pôle négatif, et, pour se fermer à l'intérieur de la pile, il doit y circuler du pôle négatif au pôle positif; or, à l'extérieur, l'hydrogène se dégage au point où le courant sort de l'électrolyte : il doit donc en être de même à l'intérieur de la pile, et par suite l'hydrogène s'y dégagera sur le métal inoxydable constituant le pôle positif.

Pour vérifier cette loi, il faut employer des piles ayant une disposition particulière. Chacune d'elles est constituée par une sorte de voltamètre n'ayant qu'une électrode de platine réduite à un fil fin, au-dessus de laquelle on retourne une éprouvette graduée, pleine de l'eau acidulée que contient le vase. Dans ce vase on fait plonger une lame de zinc amalgamé, préalablement pesée, qu'on réunit par un fil métallique à la borne extérieure du voltamètre. La mesure du volume d'hydrogène dégagé et la diminution de poids de la lame de zinc donnent les éléments de la vérification.

La loi de Daniell prouve qu'il n'existe aucune différence essentielle entre un élément pile et un voltamètre; tous deux contribuent à la production d'un courant dont l'effet tantôt s'ajoute, tantôt se retranche de celui du courant principal qui traverse le circuit. Daniell a imaginé une expérience

qui met ce fait en évidence en montrant qu'un élément de Smée (zinc, platine, eau acidulée), par exemple, peut fonctionner soit comme pile, soit comme voltamètre suivant la manière dont il est placé dans un circuit.

Prenons quatre de ces éléments associés en tension, nous aurons un courant qui circulera extérieurement du platine au zinc, et dans chacun des éléments de l'hydrogène se dégagera sur le platine, de l'oxygène sur le zinc avec lequel il se combine et où, par conséquent, sa présence n'est pas appréciable. Si nous introduisons en un point quelconque de ce circuit un cinquième élément analogue, ayant son platine et son zinc réunis respectivement au zinc et au platine extrêmes de la pile, nous observerons sur lui les mêmes phénomènes que sur les éléments qui donnent le courant principal : le sens du courant total sera le même, l'hydrogène se dégagera sur le platine; il fonctionne comme un élément de pile et sa force électromotrice s'ajoute à celle de la pile primitive. Retournons maintenant le même élément en reliant son platine au platine et son zinc au zinc de la pile, nous pourrons constater que le sens du courant résultant n'a pas changé, mais l'hydrogène se dégage maintenant sur le zinc, l'oxygène sur le platine : l'élément fonctionne comme un voltamètre et sa force électromotrice se retranche de celle de la pile.

Troisième loi de Faraday. — *La quantité d'un électrolyte décomposé est proportionnelle à la quantité d'électricité qui l'a traversé.*

Faraday admet que, si un même circuit renferme plusieurs électrolytes, la même quantité d'électricité les traverse successivement et que cette quantité d'électricité est matériellement représentée par la quantité d'hydrogène mise en liberté dans chaque élément. C'est cette hypothèse qu'il a traduite par l'énoncé précédent : elle est l'interprétation de l'expérience suivante.

Supposons qu'au lieu de fermer le circuit d'une pile au moyen d'un conducteur unique, on fixe au pôle positif un fil métallique qui, à une certaine distance, se bifurque, puis que plus loin ces deux fils se réunissent en un seul pour aboutir au pôle négatif. Plaçons dans ce circuit un voltamètre avant la bifurcation et un dans chacune des branches de cette bifurcation. Si nous mesurons au bout d'un certain temps les quantités d'hydrogène dégagées dans chacun des voltamètres de la bifurcation et que nous en fassions la somme, nous la trouverons égale à la quantité d'hydrogène mise en liberté simultanément dans le voltamètre situé avant la bifurcation. Si les deux branches de la bifurcation, si les deux voltamètres sont parfaitement identi-

ques au point de vue électrique, chacun d'eux possède à chaque instant une quantité d'hydrogène exactement égale à la moitié de celle que contient le premier voltamètre.

Loi de Pouillet. — *Les quantités d'hydrogène dégagées dans des temps égaux par différents courants sont proportionnelles à leurs intensités.*

Pour vérifier cette loi, il suffit de disposer dans un même circuit électrique, d'intensité constante, un voltamètre et une boussole des tangentes. On fera varier la résistance du circuit au moyen d'une disposition convenable et, pour chaque valeur de la résistance, on déterminera le poids d'hydrogène dégagé pendant un intervalle de temps donné, t secondes par exemple; si $p, p', p'', \ldots$ représentent ces poids d'hydrogène, $i, i', i'', \ldots$ les intensités correspondantes du courant, on aura

$$\frac{p}{i} = \frac{p'}{i'} = \frac{p''}{i''} = \ldots;$$

par suite, la quantité d'électrolyte décomposé ou, d'après Faraday, la quantité d'électricité qui l'a traversé est proportionnelle à l'intensité du courant et au temps pendant lequel il a passé.

D'après la seconde loi de Faraday, les quantités d'hydrogène mises en liberté par différents courants sont proportionnelles aux poids d'un électrolyte quelconque décomposés dans le même temps par les mêmes courants; il en résulte ce nouvel énoncé de la loi de Pouillet :

Les intensités de différents courants sont proportionnelles aux poids d'électrolytes qu'ils décomposent pendant des temps égaux.

Mesure de l'intensité d'un courant au moyen d'un voltamètre. — La loi de Pouillet donne un moyen de mesurer, avec un voltamètre, l'intensité d'un courant lorsqu'elle se maintient constante pendant un temps suffisamment long. On détermine le poids p d'hydrogène dégagé ou de métal déposé au pôle négatif dans un voltamètre pendant un intervalle de t secondes, et le quotient $\frac{p}{t}$ est proportionnel à l'intensité du courant.

Si l'on convient de prendre pour unité d'intensité l'intensité d'un courant qui met en liberté 1^{gr} d'hydrogène en une seconde, l'intensité électrochimique d'un courant est représentée par le poids $\frac{p}{t}$ d'hydrogène mis en liberté pendant l'unité de temps, et, pour pouvoir passer de cette in-

tensité à l'intensité électromagnétique, la seule usitée, il suffit de déterminer, une fois pour toutes, un coefficient, particulier à chaque voltamètre, qui représentera le poids d'élément électropositif mis en liberté pendant une seconde par un courant dont l'intensité est égale à 1 ampère. M. Mascart [1] a ainsi trouvé que 1 ampère met en liberté, en une seconde, $0^{gr},0000104$ d'hydrogène, $0^{gr},0003302$ de cuivre, $0^{gr},0011225$ d'argent; et, réciproquement, pour mettre en liberté, en une seconde, 1^{gr} d'hydrogène, il faut employer un courant de 96000 ampères; le même courant déposerait, pendant le même temps, d'après la loi de Faraday, $31^{gr},75$ de cuivre ou $107^{gr},93$ d'argent. Par conséquent, si $\frac{p}{t}$ représente l'intensité électrochimique, p représentant des grammes et t des secondes, l'intensité exprimée en ampères sera

$$I = 96000 \frac{p}{t}.$$

Remarques. — La quantité d'électricité qui traverse un conducteur en une seconde est exprimée en coulombs par le nombre qui donne l'intensité du courant en ampères. Les poids $0^{gr},0000104$ d'hydrogène, $0^{gr},0003302$ de cuivre, $0^{gr},0011225$ d'argent sont donc mis en liberté par une quantité d'électricité égale à 1 coulomb : ce sont les *équivalents électrochimiques* de ces corps. D'une manière générale, l'équivalent électrochimique d'un corps simple ou composé est *la quantité de ce corps mise en liberté ou décomposée par le passage de* 1 *coulomb.*

D'autre part, une quantité d'électricité égale à 96000 coulombs mettant en liberté ou décomposant 1 équivalent d'un corps simple ou composé, le nombre 96000 *coulombs* est appelé *équivalent d'électricité.*

Choix d'un voltamètre. — Pour mesurer une intensité au moyen du voltamètre, il faut choisir un électrolyte de composition simple et dont l'élément électropositif ne subisse pas d'altération au pôle négatif. Ceux qui satisfont le mieux à ces conditions sont l'eau, le sulfate de cuivre et l'azotate d'argent.

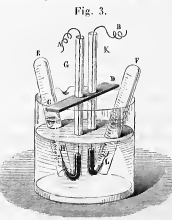
Le voltamètre à eau tel que nous l'avons décrit se détériore assez facilement, à cause de l'attaque par les acides de la couche isolante qui en forme le fond; le circuit peut alors se fermer au-dessous de cette couche, et le gaz mis en liberté par le courant ne se rend pas entièrement dans les

---

[1] Mascart, *Journal de Physique*, 2e série, t. I.

éprouvettes; il ne peut donc pas être employé comme instrument de mesure. De plus, comme le platine a la propriété d'absorber l'hydrogène, on devra chercher à diminuer, autant que possible, cette cause d'erreur; on y arrivera en prenant pour électrode un fil fin de platine. Les électrodes s'obtiendront en soudant aux extrémités des tubes de verre GH et KL un fil de platine (*fig.* 3); ils seront recourbés dans la partie inférieure en forme de tubes abducteurs qui viendront s'engager sous des éprouvettes graduées E et F. Les deux électrodes sont maintenues par une planchette CD, et, pour réunir facilement ces électrodes aux pôles de la pile, on y verse du mercure qui établit un contact avec l'extrémité intérieure du fil de platine soudé; l'on plonge dans ce liquide les fils de platine A et B reliés aux pôles de la pile. Si le volume d'hydrogène à mesurer est faible, on peut diminuer l'erreur relative provenant de la lecture en faisant arriver les deux électrodes sous la même éprouvette; mais, dans ce cas, il faut avoir soin que les deux fils de platine restent constamment plongés dans le liquide, car M. Bertin (¹) a montré que, si le mélange gazeux vient au contact des électrodes, il peut y avoir combinaison des deux gaz avec détonation.

Fig. 3.



Pour des recherches de grande précision, M. Mascart conseille d'électrolyser l'eau rendue conductrice par l'acide phosphorique, de recueillir les gaz au moyen d'une pompe à mercure et de mesurer leur volume à l'état sec. M. Berthelot a reconnu que, dans ces conditions, l'oxygène n'est pas ozonisé, que le platine n'absorbe pas de gaz et que ces derniers ne sont ni dissous ni diffusés dans le liquide.

L'intensité est ici déduite de la mesure d'un volume; lorsqu'on opère par pesée, il y a avantage à choisir parmi les électrolytes celui dont l'élément électropositif a l'équivalent le plus élevé : c'est une des raisons pour lesquelles l'azotate d'argent doit être préféré au sulfate de cuivre; une autre raison, c'est que ce dernier métal est plus altérable que l'argent. La manière d'opérer est d'ailleurs la même pour les deux sels.

On emploie, pour l'électrode négative, un creuset de platine taré dans lequel on verse l'azotate d'argent et l'on prend pour électrode positive un

(¹) Bertin, *Annales de Chimie et de Physique*, 2ᵉ série, t. LXVI.

petit cylindre d'argent qu'on entoure d'une mousseline pour empêcher les petites parcelles de métal, qui pourraient s'en détacher, de venir se fixer sur le creuset; l'anode soluble maintient neutre la dissolution et lui conserve une concentration constante. On note le temps t pendant lequel a passé le courant, puis on enlève la dissolution non décomposée, on lave soigneusement le creuset à l'eau distillée, on le sèche et on le reporte sur la balance; l'augmentation de poids P, exprimée en grammes, est le poids d'argent déposé, et l'intensité en ampères sera

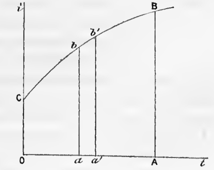
$$I = 96000 \frac{P}{107,93\,t}.$$

Comparaison des instruments de mesure de l'intensité d'un courant. — Nous possédons trois appareils pour mesurer l'intensité d'un courant : la boussole des tangentes, l'électrodynamomètre de Weber et le voltamètre. Il est naturel d'examiner quels sont leurs avantages et leurs inconvénients.

Dans le cas où l'intensité du courant se maintient constante pendant un certain temps, les trois instruments se valent : ils donnent la même indication. Le voltamètre est cependant moins sensible que les deux premiers, mais ceux-ci exigent la connaissance d'un coefficient particulier à chaque instrument, tandis que pour tous les voltamètres à eau ou pour tous les voltamètres à azotate d'argent le coefficient est le même.

Si l'intensité du courant varie avec le temps, la boussole ou l'électrodynamomètre nous permettront de déterminer, à chaque instant, la valeur de l'intensité; quant au voltamètre, il ne nous donnera que la quantité d'électricité qui l'a traversé pendant la durée de l'observation, d'où on déduira la valeur de l'intensité moyenne pendant le même intervalle de temps.

Fig. 4.



Supposons que l'intensité soit liée au temps par la relation

$$i = f(t).$$

Cette relation pourra être représentée graphiquement par une courbe dans laquelle les temps seront portés en abscisses et les intensités correspondantes en ordonnées (*fig.* 4); représentons le temps t par l'abscisse Oa,

le temps $t + dt$ par l'abscisse Oa', soient ab et $a'b'$ les intensités correspondantes i et $i + di$: la quantité d'électricité qui traverse le voltamètre pendant le temps dt sera

$$dq = \mathrm{K}\, i\, dt.$$

Le produit $i\,dt$ représente l'aire élémentaire $aba'b'$; donc, en faisant la somme des quantités analogues à dq correspondant aux différents intervalles en lesquels on peut décomposer le temps T, on aura

$$\mathrm{Q} = \mathrm{K} \int_0^{\mathrm{T}} i\, dt,$$

Q étant la quantité totale d'électricité qui a traversé le voltamètre, laquelle est proportionnelle au poids de la substance qui se trouve au pôle négatif.

Or $\int_0^{\mathrm{T}} i\, dt$ représente l'aire comprise entre la courbe, l'axe des temps et les deux ordonnées extrêmes OC et AB ; donc le voltamètre donne l'aire de la courbe, tandis que la boussole et l'électrodynamomètre en donnent à chaque instant l'abscisse et l'ordonnée.

Pour que l'ordonnée soit connue avec exactitude au moyen de ces instruments, il faut que l'intensité, qui varie pendant l'intervalle de temps T considéré, conserve néanmoins, après chaque variation, une valeur constante pendant un temps suffisant pour que l'instrument puisse prendre une position d'équilibre. Si cette condition n'est pas réalisée et si le courant a une durée appréciable, deux cas peuvent se présenter :

1° La variation d'intensité est irrégulière et trop rapide pour que les instruments de mesure puissent se mettre en équilibre à un instant quelconque, on ne peut effectuer avec eux aucune détermination ; le voltamètre seul donnera l'intensité moyenne.

2° La variation est périodique, mais elle a lieu dans un temps très court par rapport à la durée de l'oscillation de l'aiguille ; on démontre que l'aiguille s'écartera alors très peu de part et d'autre de la position d'équilibre correspondant à la valeur moyenne de l'intensité périodique. L'aiguille de la boussole se comporte donc comme si l'instrument était parcouru par un courant d'intensité constante égale à $\frac{1}{\mathrm{T}} \int_0^{\mathrm{T}} i\, dt$, valeur moyenne de l'intensité du courant variable ; l'indication de l'instrument concorde avec celle d'un voltamètre. Quant à l'électrodynamomètre, son indication sera la

même qu'avec un courant d'intensité constante ayant pour carré $\frac{1}{T}\int_0^T i^2\,dt$, moyenne des carrés des intensités successives; elle ne sera plus concordante avec celle du voltamètre.

Nous avons vu que l'emploi de la boussole et de l'électrodynamomètre exigeait la connaissance d'un coefficient particulier à chaque instrument. Ces coefficients peuvent être calculés, mais il est plus exact de les déterminer expérimentalement au moyen de la déviation correspondant à un courant d'intensité connue. On placera l'instrument, en même temps qu'un voltamètre de M. Mascart, dans un circuit traversé par un courant d'intensité constante. L'intensité étant proportionnelle à la tangente de la déviation, on aura pour la boussole des tangentes

$$i = \mathrm{K}\,\mathrm{tang}\,\alpha,$$

α étant la déviation, et pour le voltamètre

$$i = 96000p,$$

p étant le poids d'hydrogène dégagé par seconde; d'où l'on déduira

$$\mathrm{K} = \frac{96000p}{\mathrm{tang}\,\alpha}.$$

En désignant par K′ et α' la constante et la déviation d'un électrodynamomètre placé en même temps dans le circuit, on aurait

$$i^2 = \mathrm{K}'\,\mathrm{tang}\,\alpha',$$

d'où

$$\mathrm{K}' = \frac{96000^2 p^2}{\mathrm{tang}\,\alpha'}.$$

Compteurs d'électricité. — A la mesure de l'intensité d'un courant se rattache une question qui a pris une grande importance dans ces dernières années : c'est la mesure de la quantité d'électricité dépensée par un consommateur pour produire un travail déterminé, l'éclairage électrique par exemple. Les appareils qui permettent d'effectuer cette mesure ont été imaginés par Edison : ce sont des voltamètres dans lesquels on fait passer seulement une fraction connue du courant.

Le plus simple se compose d'un voltamètre à sulfate de cuivre dont les

électrodes sont très rapprochées, mais maintenues cependant à une distance suffisante pour que le dépôt de cuivre qui se produit sur l'électrode négative ne puisse atteindre l'électrode positive. Elles sont mises en communication avec le circuit par l'intermédiaire d'une dérivation dont on règle la résistance au moyen de bobines, de façon que l'intensité du courant qui la traverse soit très faible par rapport à celle du courant total; généralement, elle en est la centième partie. Le courant à utiliser passe dans un large conducteur, mais une seconde dérivation permet au courant de suivre une autre voie, quand la température est assez basse pour faire craindre une congélation du liquide du voltamètre; il traverse alors une lampe à incandescence placée au-dessous, et la chaleur qu'elle développe empêche la congélation. Cette dérivation s'effectue d'une manière automatique au moyen d'une règle de métal qui, à une température voisine de zéro, forme contact avec l'un des conducteurs de la lampe.

Théorie de l'électrolyse. — Dans l'état actuel de nos connaissances, nous en sommes réduits à des hypothèses pour expliquer l'action chimique et la cause du courant électrique.

L'expérience montrant que, dans l'électrolyse, les produits de la décomposition apparaissent uniquement sur les électrodes, quelque grande que soit leur distance, Grotthus proposa, en 1805, une théorie ingénieuse qui rend compte de cette particularité. Elle repose sur une hypothèse de Davy, adoptée plus tard par Berzélius et Ampère, dans laquelle il considère les atomes que renferme un corps composé comme chargés d'électricités contraires.

Supposons qu'il s'agisse de la décomposition de l'eau entre deux électrodes de platine, les atomes d'hydrogène (*fig.* 5), représentés par des points noirs, seront électrisés positivement, et ceux d'oxygène, représentés par des cercles blancs, le seront négativement. Les molécules d'eau, orientées d'abord d'une manière quelconque, prennent, sous l'influence du courant, la position indiquée sur la figure; pour chaque molécule, l'hydrogène se tourne du côté du pôle négatif, l'oxygène du côté du pôle positif, puis, si l'action électrique est suffisamment énergique, les éléments des molécules en contact avec les électrodes se

Fig. 5.

séparent, l'hydrogène attiré sur l'électrode négative s'y dégage, en même temps que l'oxygène qui lui était uni est repoussé; ce dernier rencontrant l'hydrogène de la molécule voisine se combine avec lui, l'oxygène mis en liberté se combine de même à l'hydrogène de la molécule suivante, et ainsi de suite (*fig.* 6), de sorte que l'oxygène de la molécule en contact avec l'électrode positive se trouve mis en liberté. Les molécules intermédiaires s'orientent de nouveau comme dans le premier cas, et les mêmes phénomènes se reproduisent successivement.

Fig. 6.

La décomposition des sels oxygénés s'explique de même en supposant que l'oxygène soit remplacé par un radical complexe oxygéné chargé d'électricité négative.

Cette théorie a été reprise et développée en 1857 par Clausius. Pour ce savant, les molécules d'un corps quelconque sont dans un état de mouvement continuel; mais, tandis que pour les corps solides les mouvements sont très petits et que les molécules déplacées de leur position d'équilibre tendent à y revenir, celles des fluides peuvent subir des déplacements très grands et ne possèdent pas une plus grande tendance à revenir à leur position primitive qu'à en reprendre une nouvelle. Les molécules d'un fluide à l'état de repos seraient donc en réalité dans une agitation continuelle, et par suite le repos ne serait qu'apparent. De plus, si le fluide est un corps composé, les atomes qui constituent les molécules sont aussi animés de mouvement dans chaque molécule, et leur mobilité est telle que des échanges d'atomes de même espèce sont possibles d'une molécule à une autre, de façon à reconstituer toujours des molécules semblables. Dans l'eau, par exemple, le même atome d'oxygène peut se trouver uni successivement à une série d'atomes d'hydrogène différents et se transporter ainsi à des distances infiniment grandes. Les molécules formées chacune d'éléments électropositifs et électronégatifs sont, à l'état ordinaire, entraînées dans un tourbillonnement qui n'obéit à aucune loi, mais le passage du courant aurait pour effet de régler ces mouvements, en imprimant aux éléments électropositifs une tendance à descendre le courant dans leurs échanges successifs, et aux éléments électronégatifs une tendance à le remonter; les premiers se trouvent ainsi mis en liberté à la cathode, les derniers à l'anode.

Il est à remarquer que ces théories, qui rendent compte de ce qui se passe dans l'électrolyse d'un composé amené à l'état liquide, soit par fusion, soit par dissolution, ne permettent pas d'expliquer celle des composés solides qui est possible dans certaines conditions, ainsi que l'a montré M. Marchese.

M. Bourgoin (¹), qui a fait de nombreuses expériences sur l'électrolyse de l'eau, rendue conductrice soit par des acides, soit par des bases, en a tiré cette conclusion, que *l'eau n'est pas un électrolyte*. La substance qu'on y mêle pour la rendre conductrice serait seule décomposée; cela résulte de l'accumulation de la matière dissoute dans l'un des compartiments du voltamètre précédemment décrit. Lorsqu'on emploie la potasse, celle-ci s'accumule autour de l'électrode négative, et l'analyse montre que l'excès de base résultant de la décomposition de l'eau par le potassium au pôle négatif correspond à l'oxygène dégagé au pôle positif. Si l'eau est acidulée par l'acide sulfurique, c'est le composé $SO^3, 3HO$ qui se décomposerait en donnant $3H$ au pôle négatif et $SO^3 + 3O$ au pôle positif autour duquel l'acide s'accumule.

Conservation de l'énergie dans l'électrolyse. — On démontre en Mécanique que, si un système de masses matérielles jouit de cette propriété *que le travail des forces intérieures, lorsque le système passe d'un état* A *à un état* B, *soit égal à la différence* $V_a - V_b$ *des valeurs d'une fonction* V *des variables qui définissent l'état du corps*, l'énergie de ce système reste constante s'il n'est soumis à l'action d'aucune force extérieure.

D'autre part, l'expérience montre que, si l'on considère la quantité de chaleur cédée par un corps comme équivalente à un travail produit, ce dernier sera aussi une fonction de l'état du corps; par conséquent, si un corps peut être assimilé à un système de masses matérielles sollicitées par des forces, celles-ci satisfont à la condition que nous venons d'énoncer et l'on pourra appliquer au corps le principe de la conservation de l'énergie : *Il faut toujours dépenser la même somme d'énergie, soit sous forme de travail, soit sous forme de chaleur, pour faire passer un corps d'un état à un autre.*

Ce principe, aussi important que celui de la conservation de la masse dans les combinaisons chimiques, sur lequel Lavoisier a fondé la Chimie

(¹) Bourgoin, *Annales de Chimie et de Physique*, 4ᵉ série, t. XV.

moderne, ce principe a été étendu à la plupart des modifications physiques ou chimiques de la matière, et il s'applique à l'ensemble d'une pile et d'un circuit conducteur renfermant un électrolyte.

L'énergie perdue pendant l'unité de temps par une quantité donnée d'électricité qui passe d'un point A à un point B, maintenus respectivement à des potentiels V_a et V_b, est égale au produit de la masse d'électricité qui s'écoule, c'est-à-dire de l'intensité I du courant, par la différence des potentiels $V_a - V_b$, ou par la force électromotrice E qui existe entre ces deux points. Cette énergie perdue est donc donnée par la formule

$$W = I(V_a - V_b) = IE$$

qui, en vertu de la loi d'Ohm, peut aussi se mettre sous la forme

$$W = RI^2.$$

Si, au lieu de considérer la portion de circuit comprise entre les deux points A et B, nous considérons le circuit tout entier, nous devrons avoir

$$W = 0,$$

puisque, en partant d'un point du circuit pour le parcourir et y revenir ensuite, le potentiel reprend évidemment la même valeur. Ainsi, la dépense totale d'énergie doit être nulle : si le système formé par la pile, le conducteur, les électrodes, l'électrolyte absorbe quelque part de l'énergie sous une forme ou sous une autre, il doit la restituer ailleurs.

Imaginons un circuit électrique renfermant un électrolyte et parcouru par un courant d'intensité I; ce courant produit dans l'électrolyte une décomposition, accompagnée ou non de réactions secondaires, et lorsqu'une quantité d'électricité dQ l'a traversé, il en résulte pour l'énergie potentielle du système un accroissement dU qui est évidemment proportionnel à la quantité d'électrolyte décomposée, et, par suite, d'après la troisième loi de Faraday, à la quantité d'électricité qui l'a traversé. On a donc

$$dU = A\,dQ = AI\,dt.$$

Dans le circuit le passage de la même quantité d'électricité dégage, d'après la loi de Joule, une quantité de chaleur

$$dq = \frac{1}{J} I^2 dt \Sigma R,$$

J étant l'équivalent mécanique de la chaleur et ΣR représentant l'ensemble des résistances du circuit. Puis à chaque changement de la nature du conducteur il se dégage, en vertu du phénomène de Peltier, une quantité de chaleur

$$dq_1 = I\,dt\,\Sigma\Pi,$$

Π étant la quantité de chaleur dégagée par seconde à chaque soudure pour un courant d'intensité égale à l'unité et, en supposant qu'il n'y ait pas de quantité de chaleur provenant du phénomène de Thomson, c'est-à-dire que tous les points du circuit soient à la même température, la variation totale d'énergie sera

$$dW = dU + J(dq + dq_1),$$

et comme, d'après ce que nous avons dit, cette variation doit être nulle, on aura

$$dU + J(dq + dq_1) = 0$$

ou, en remplaçant dU, dq et dq_1 par leurs valeurs,

$$A\,I\,dt + I^2\,dt\,\Sigma R + JI\,dt\,\Sigma\Pi = 0,$$
$$I\,dt(A + I\Sigma R + J\Sigma\Pi) = 0.$$

Si nous supposons que I ne soit pas nul, cette équation sera satisfaite pour

$$A + I\Sigma R + J\Sigma\Pi = 0,$$

d'où nous déduirons

$$I = \frac{-A - J\Sigma\Pi}{\Sigma R};$$

or ΣR est toujours positif, par suite on doit avoir

$$I(A + J\Sigma\Pi) < 0,$$

c'est-à-dire que la somme des accroissements d'énergie provenant de l'électrolyte et des dégagements de chaleur dus au phénomène de Peltier doit être négative.

D'autre part, d'après la loi d'Ohm, l'intensité est donnée par

$$I = \frac{E}{\Sigma R},$$

et en identifiant ces deux valeurs de l'intensité, on a la relation

$$E = -(A + J\Sigma\Pi).$$

La force électromotrice dans le circuit est donc la somme de deux termes :

Un premier terme $-A$, relatif aux actions chimiques qui se produisent dans l'électrolyte, ces actions chimiques comprenant la décomposition proprement dite en éléments électropositif et électronégatif, puis les réactions secondaires. Ainsi, dans l'électrolyse du sulfate de potasse, il faut, pour le calcul du terme A, tenir compte d'abord de la décomposition en potassium, acide sulfurique et oxygène, et ensuite de la réaction du potassium sur l'eau. Au contraire, dans l'électrolyse de l'eau acidulée avec électrode négative en zinc impur, il ne faut pas tenir compte de l'attaque du zinc par l'acide sulfurique, laquelle donne lieu à un dégagement d'hydrogène indépendant, comme nous l'avons vu, du passage du courant ;

Un second terme $-J\Sigma\Pi$, relatif aux phénomènes de Peltier ayant lieu à la jonction des conducteurs et des électrodes et aux surfaces de contact de ces dernières avec l'électrolyte.

Le terme A peut se calculer quand on connaît la nature des réactions qui se produisent dans l'électrolyte, mais il n'en est pas de même du terme $\Sigma\Pi$, de sorte qu'on ne peut déterminer *a priori* la valeur de la force électromotrice résultante dans le circuit.

Force électromotrice minima nécessaire pour amorcer l'électrolyse. — Supposons qu'on emploie un voltamètre dont les électrodes soient formées de fils de platine très courts soudés dans des tubes de verre comme le voltamètre de mesure précédemment décrit, et que nous voulions déterminer la force électromotrice minima capable de commencer la décomposition. Tout d'abord, l'électrolyse se produira entre des électrodes de platine n'ayant subi aucune modification (telle qu'un dépôt métallique ou une absorption de gaz); celles-ci étant identiques, les phénomènes de Peltier résultant de leur contact avec l'électrolyte se compensent; par suite,

$$\Sigma\Pi = 0.$$

La seule énergie absorbée est alors celle qui correspond à l'action chimique. Plus tard, quand l'électrolyse aura eu lieu pendant un certain temps, les deux électrodes cesseront d'être identiques, il n'y aura plus

compensation entre les phénomènes Peltier et, comme en général on ne connaît pas $\Sigma\Pi$, on ne pourra avoir la valeur de la force électromotrice.

Pour amorcer l'électrolyse, on doit donc employer une force électromotrice dont la valeur absolue soit représentée par le même nombre que la quantité A.

Or A, c'est le travail nécessaire pour décomposer un poids d'électrolyte représenté par son équivalent électrochimique; par suite, si Q_c représente la quantité de chaleur (évaluée en calories-gramme) absorbée pour la décomposition d'un *équivalent chimique* d'électrolyte, $\frac{Q_c}{96000}$ sera la quantité correspondante pour 1 *équivalent électrochimique*, et comme 10 coulombs valent 1 unité C.G.S. de quantité, la valeur de A sera

$$A = J \times \frac{Q_c}{9600}$$

ou, en ergs,

$$A = 4,17 \times 10^7 \times \frac{Q_c}{9600}.$$

La force électromotrice minima cherchée, exprimée en unités absolues, est donc

$$E = 4,17 \times 10^7 \times \frac{Q_c}{9600}.$$

Si, comme on le fait généralement, nous voulons évaluer la force électromotrice en volts, et que nous désignions par ε sa valeur exprimée au moyen de cette nouvelle unité, nous aurons

$$\varepsilon = \frac{4,17 \times 10^7 \times Q_c}{10^8 \times 9600}$$

$$= \frac{4,17 \times Q_c}{96000}.$$

Supposons que nous fassions $\varepsilon = 1$ dans cette formule, la valeur que prendra Q_c sera l'équivalent calorifique du volt évalué en calories-gramme,

$$Q_c = \frac{96000}{4,17} = 23021$$

ou sensiblement 23 calories-kilogramme, d'où cette règle :

On détermine la force électromotrice minima nécessaire pour amorcer une

électrolyse, en divisant par 23 le nombre de calories-kilogramme dégagées dans la formation de l'électrolyte à partir des produits de la décomposition électrolytique.

Ainsi, la formation d'un équivalent d'eau liquide à partir de l'hydrogène et de l'oxygène, tous deux gazeux, dégage 34,5 calories-kilogramme; par suite, la force électromotrice théoriquement nécessaire pour commencer la décomposition sera

$$\frac{34,5}{23} = 1^{\text{volt}},5.$$

Ceci suppose que l'électrolyse ne soit pas compliquée de phénomènes secondaires. Au lieu de réaliser l'électrolyse entre des électrodes de platine, prenons des électrodes en cuivre, l'oxygène ne pourra plus se dégager, il se combinera au cuivre et, si l'eau est rendue conductrice au moyen de l'acide sulfurique, on aura finalement un dégagement d'hydrogène au pôle négatif et du sulfate de cuivre au pôle positif. La formation de ce sel dégage une quantité de chaleur égale à $28^{\text{cal}},2$ par équivalent, laquelle fournit une partie de l'énergie nécessaire à la décomposition de l'eau; celle qui doit être fournie par le courant ne correspond plus alors qu'à $34,5 - 28,2 = 6^{\text{cal}},3$. La force électromotrice minima s'abaisse à

$$\frac{6,3}{23} = 0^{\text{volt}},274.$$

L'eau peut être électrolysée entre deux électrodes de cuivre avec *un* élément Daniell ou même avec *un seul* élément zinc-cadmium.

Ces résultats théoriques ont été soumis par M. Berthelot (1) au contrôle de l'expérience, et nous ne croyons pas inutile de résumer ici les expériences faites par ce savant.

Il a employé trois espèces d'éléments de pile :

Des éléments Daniell, dont la force électromotrice était de $1^{\text{volt}},064$ et équivalait par conséquent à $24^{\text{cal}},5$;

Des éléments zinc-platine-eau acidulée, dont la force électromotrice initiale était de $0^{\text{volt}},825$ et équivalait à 19 calories;

Enfin, des éléments zinc-sulfate de zinc, cadmium-sulfate de cadmium, dont la force électromotrice était de $0^{\text{volt}},360$ et équivalait à $8^{\text{cal}},3$.

Au cours de ses recherches, M. Berthelot a été amené à formuler une

(1) Berthelot, *Journal de Physique*, 2e série, t. I.

loi importante, qu'on peut appeler le *principe de la force électromotrice minima;* cette loi est la suivante :

Lorsque plusieurs réactions électrolytiques sont possibles, la réaction qui se produit d'abord est celle qui exige le moins d'énergie.

En voici quelques exemples :

Électrolyse du sulfate de potasse. — Deux réactions sont possibles : le potassium peut être mis en liberté, la réaction de ce métal sur l'eau donnant ensuite lieu à un phénomène secondaire qui n'interviendrait pas dans le travail dépensé pour établir le circuit électrolytique. Cette décomposition en acide sulfurique dissous, oxygène et potassium, absorberait 98 calories.

Ou bien il y a décomposition en acide sulfurique et oxygène au pôle positif, en potasse et hydrogène au pôle négatif. Tout se passe comme s'il y avait eu séparation de l'acide et de la base, d'une part, des éléments de l'eau, d'autre part. L'absorption de chaleur serait alors de $34,5+15,7=50^{cal},2$. L'acide et la base tendent bien à se recombiner peu à peu par diffusion; mais, comme cette réaction est excessivement lente, la chaleur de combinaison n'intervient pas d'une manière appréciable.

L'expérience prouve que c'est cette seconde réaction qui se produit; car, avec 2 éléments zinc-platine équivalant à 38 calories, avec 2 éléments zinc-platine et 1 zinc-cadmium équivalant à 46 calories, et avec 2 éléments Daniell équivalant à 49 calories, il n'y a pas décomposition, mais celle-ci se produit avec 2 zinc-platine et 2 zinc-cadmium, ensemble 54 calories, et aussi avec 1 daniell, 1 zinc-platine et 1 zinc-cadmium, ensemble $51^{cal},5$.

Si l'on prend pour anode une lame de cuivre, l'oxygène et l'acide forment du sulfate de cuivre avec un dégagement de chaleur de $28^{cal},2$ qui, se retranchant du travail électrolytique, abaissent à $69^{cal},8$ dans le premier cas, à 22 calories dans le second la quantité de chaleur absorbée. Avec 1 élément zinc-platine, il n'y a pas de décomposition; elle a lieu avec 1 élément Daniell.

Enfin, si l'on remplace l'anode en cuivre par une anode en zinc, la formation de sulfate de zinc dégage $53^{cal},5$; par suite, la décomposition du sel avec mise en liberté de potassium ne doit plus exiger que $98-53,5=44^{cal},5$, tandis que la décomposition en acide et base avec dégagement d'hydrogène et d'oxygène n'absorbera plus que $50,2 - 53,5 = -3^{cal},3$. L'électrolyse doit donc, dans ce cas, rendre disponible une énergie équivalente

à $3^{cal},3$. Le fait est facile à vérifier expérimentalement; en réunissant la lame de zinc à la lame de platine par un fil de ce métal, la décomposition a lieu : on a réalisé une pile.

Électrolyse du sulfate ferreux. — Deux réactions électrolytiques sont encore possibles. Il peut y avoir séparation de l'acide et de l'oxyde, ce dernier se dédoublant ensuite en métal et oxygène : la quantité de chaleur absorbée sera $12,5 + 34,5 = 47$ calories.

Ou bien l'on peut obtenir au pôle positif l'acide et de l'oxygène, au pôle négatif l'oxyde et de l'hydrogène; la séparation de l'oxyde et de l'acide exige $12^{cal},5$, celle des éléments de l'eau $34^{cal},5$, de sorte que la quantité de chaleur absorbée sera encore ici la même, 47 calories.

Si l'on fait passer le courant fourni par 2 éléments zinc-platine équivalant seulement à 38 calories, on observe cependant une décomposition : de l'hydrogène se dégage au pôle négatif et le liquide jaunit au pôle positif. Dans ces conditions, l'eau est décomposée et son oxygène oxyde le sulfate ferreux; en même temps, cette oxydation dégage 13 calories qui, s'ajoutant aux 38 fournies par la pile, font 51 calories, quantité de chaleur supérieure à celle qui est nécessaire pour produire un dépôt métallique sur l'électrode négative. On voit alors fonctionner simultanément deux réactions électrolytiques : décomposition de l'eau avec dégagement d'hydrogène, l'oxygène peroxydant une partie du sulfate ferreux; puis décomposition de ce sulfate avec dépôt métallique et dégagement d'oxygène.

Électrolyse du sulfate de manganèse. — Ici encore, deux réactions sont possibles. Ou bien il y a dépôt métallique au pôle négatif, le radical acide se dédoublant au pôle positif en acide et oxygène; la quantité de chaleur nécessaire est alors la somme de celle absorbée pour la séparation de l'acide et de l'oxyde, soit $13^{cal},5$, et de celle absorbée pour le dédoublement de l'oxyde en métal et oxygène, soit $47^{cal},4$, ensemble $60^{cal},9$.

Ou bien l'on a au pôle négatif de l'hydrogène et l'oxyde, au pôle positif de l'oxygène et l'acide; la quantité de chaleur absorbée est alors de $13,5 + 34,5 = 48$ calories.

L'expérience montre qu'avec 2 éléments zinc-platine une décomposition se produit, de l'hydrogène se dégage au pôle négatif et du bioxyde de manganèse se précipite au pôle positif. L'eau est décomposée et l'oxygène mis en liberté transforme le protoxyde de manganèse en bioxyde; il y a dégagement de chaleur de $10^{cal},7$ et l'énergie nécessaire pour effectuer la deuxième réaction n'équivaut plus qu'à $48 - 10,7 = 37^{cal},3$.

Si l'on augmente la valeur de la force électromotrice, si l'on adjoint par exemple aux 2 éléments zinc-platine 1 élément Daniell, l'énergie dont on dispose alors équivaut à $62^{cal},5$ et la première réaction apparaît; mais, comme dans le cas du sulfate ferreux, celle qui n'exige qu'une moindre énergie persiste en même temps.

CHAPITRE III.

POLARISATION DES ÉLECTRODES.

Polarisation. — Nous avons dit précédemment qu'un voltamètre traversé par un courant fonctionne comme un élément de pile dont la force électromotrice est de signe contraire à celle du générateur électrique. Ce fait peut être mis en évidence de la manière suivante.

Supposons qu'on fasse passer un courant dans un voltamètre à électrodes de platine renfermant un sel métallique, le métal est entraîné dans le sens du courant et se dépose sur l'électrode négative, tandis que le radical acide se rend au pôle positif; si, au bout d'un certain temps, on supprime la pile et qu'on la remplace par un galvanomètre, on constate que le circuit est traversé par un courant de sens contraire à celui qui a produit l'électrolyse, allant, à l'intérieur du liquide, de la lame recouverte du nouveau métal à celle qui est restée intacte. Le voltamètre a été transformé en un couple dans lequel le pôle positif et le pôle négatif sont constitués par les électrodes de même nom. Si l'on n'a pas soin de remplacer *très rapidement* la pile par le galvanomètre, le phénomène peut ne pas se produire, de sorte que pour l'observer il vaut mieux placer à l'avance dans le circuit électrolytique un galvanomètre et un commutateur. Quand le courant passe, l'aiguille du galvanomètre est déviée dans un certain sens et, si l'on tourne le commutateur de façon à mettre la pile hors du circuit, l'aiguille du galvanomètre est immédiatement déviée dans le sens opposé, puis elle revient peu à peu au zéro.

Cette expérience met bien en évidence l'existence d'une force électromotrice de signe contraire à celle du courant; on lui donne le nom de force

électromotrice de *polarisation* et l'on dit que les électrodes qui la produisent sont *polarisées*.

Cette force électromotrice ne préexiste pas dans le voltamètre, elle résulte de la modification qu'éprouvent les électrodes au contact des produits de l'électrolyse. C'est Becquerel qui a montré le premier que ce courant inverse était dû aux dépôts formés sur les électrodes par la décomposition de l'électrolyte. Lorsqu'on plonge une lame de cuivre et une lame de platine dans de l'eau acidulée, on réalise un couple dont le cuivre est le pôle négatif. Supposons qu'on électrolyse du sulfate de cuivre avec deux électrodes de platine, au bout de peu de temps l'électrode négative est recouverte de cuivre et la liqueur est devenue acide, l'électrode positive reste intacte; si l'on supprime la pile et qu'on mette les deux électrodes en communication métallique, on se trouve dans les conditions du couple cité précédemment et l'on doit obtenir un courant qui durera tant qu'il y aura du cuivre à dissoudre. Becquerel a pu montrer de même que le courant inverse produit après électrolyse d'une dissolution de sulfate de potasse provenait de ce que les deux électrodes n'étaient pas baignées par un liquide identique; car, en attachant aux deux bornes d'un galvanomètre des fils de platine plongeant respectivement dans de l'acide sulfurique et dans de la potasse, l'aiguille de l'appareil se trouvait déviée de sa position d'équilibre.

Des phénomènes analogues s'observent encore lorsque les produits de l'électrolyse sont gazeux. Ainsi, employons, pour décomposer l'eau, un voltamètre dans lequel les électrodes sont soudées à la partie supérieure des éprouvettes à gaz; lorsqu'une certaine quantité de gaz se sera accumulée dans chacune d'elles, nous enlèverons la pile et, si nous fermons de nouveau le circuit, nous verrons le liquide remonter dans les éprouvettes par suite de la disparition des gaz, qui se recombinent peu à peu à travers l'eau acidulée; on pourra constater que ce courant se dirige dans le circuit extérieur de l'oxygène à l'hydrogène. Pour que l'expérience réussisse, il n'est pas nécessaire que les lames de platine aient été préalablement employées comme électrodes pour décomposer l'eau acidulée; on peut introduire, dans les deux éprouvettes, de l'hydrogène et de l'oxygène préparés par des procédés quelconques; l'existence d'un courant sera toujours facile à observer lorsque le circuit sera fermé.

On réalise ainsi une pile à gaz dont la force électromotrice est assez grande; en réunissant en tension deux de ces éléments, on pourra les utiliser à décomposer l'eau et l'on vérifiera que le volume d'hydrogène qui

disparaîtra dans chacun de ces couples pour produire le courant sera égal à celui de l'hydrogène mis en liberté pendant le même temps dans le voltamètre. C'est là une démonstration très élégante de l'égalité entre le travail chimique intérieur d'une pile et le travail chimique extérieur.

Enfin, si la polarisation est bien due à une modification de la surface des électrodes, elle ne doit pas se produire lorsque cette modification est impossible; c'est, en effet, ce que montre l'expérience. Si on électrolyse du sulfate de cuivre avec des électrodes de cuivre, du sulfate de zinc avec des électrodes de zinc, on n'observe pas de courant inverse dans le circuit après suppression de la pile.

Piles secondaires. — On donne le nom de *courant secondaire* à ce courant qui traverse le circuit après suppression de la pile, et le voltamètre, tant qu'il le produit, forme une *pile secondaire*. Le courant secondaire a une durée très courte; mais, pendant son passage dans le conducteur, la quantité totale d'électricité emmagasinée se trouve restituée; cette quantité ayant été fournie par la pile dans un temps beaucoup plus long, il en résulte que l'intensité du courant secondaire sera de beaucoup supérieure à celle du courant qui a servi à charger la pile secondaire.

Un physicien allemand, Ritter ([1]), avait, au commencement de ce siècle, observé l'existence de ces courants secondaires. Il avait empilé des disques de cuivre, en les séparant par des rondelles de drap imbibé d'une dissolution de sulfate de potasse; en réunissant aux deux pôles d'une pile les disques métalliques extrêmes, le sulfate était électrolysé, la potasse se portait, par exemple, à la partie supérieure de tous les morceaux de drap, tandis que l'acide allait à la partie inférieure. La recombinaison de l'acide et de la base ne se faisait que difficilement à travers le drap ; mais, en réunissant les deux disques extrêmes par un fil métallique, il obtenait un courant d'une certaine énergie qui parcourait le fil en allant du disque inférieur au disque supérieur. L'énergie développée par cette pile secondaire était évidemment moindre que celle absorbée pour sa formation.

Ces expériences ont été reprises par M. Planté ([2]). Il emploie deux feuilles de plomb d'assez grande surface, qu'il sépare l'une de l'autre au moyen d'une feuille de gutta-percha, et avec ces trois lames appliquées l'une contre l'autre il forme une spirale (*fig.* 7) qu'il plonge dans de l'eau

---

([1]) Ritter, *Vogt's Neues Magazin*, t. VI.

([2]) Planté, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. L.

acidulée au $\frac{1}{10}$. En réunissant les deux lames métalliques aux pôles d'une pile formée de 3 éléments Bunsen, l'eau est décomposée, la lame positive se transforme en bioxyde de plomb et l'hydrogène se dégage sur la lame négative; en supprimant la pile et refermant le circuit, on obtient un courant assez énergique, mais de faible durée. Si l'on emploie de nouveau l'appareil à la décomposition de l'eau, le courant secondaire aura une plus grande durée, et si l'on continue ces électrolyses et ces fermetures successives de circuit, la durée du courant secondaire devient de plus en plus grande. La pile secondaire ou *accumulateur* de M. Planté *se forme* donc peu à peu, et il est facile d'en donner la raison.

Fig. 7.

Après la première électrolyse, la surface de la lame positive est recouverte de bioxyde de plomb; quand on ferme le circuit en supprimant la pile, le courant étant renversé, le bioxyde est ramené à l'état de protoxyde, et la lame négative se transforme en protoxyde; lorsqu'elles sont devenues toutes deux identiques, il n'y a plus de courant, mais, au lieu de deux surfaces compactes, nous avons maintenant deux surfaces recouvertes d'une couche de matière poreuse. Si l'on électrolyse de nouveau, la lame positive se recouvre encore de bioxyde de plomb, mais en quantité plus grande que dans le premier cas : la porosité du protoxyde permet en effet l'attaque de la couche métallique sous-jacente; quant au protoxyde de la lame négative, il est réduit, mais le plomb régénéré est poreux. On voit donc qu'à chaque électrolyse ou, comme on dit, après chaque charge de l'accumulateur, la quantité de bioxyde formé augmente, au moins jusqu'à une certaine limite, et par suite la durée du courant secondaire doit prendre des valeurs de plus en plus grandes puisqu'elle lui est proportionnelle.

Pour éviter de former les accumulateurs, ce qui nécessite toujours un temps très long, M. Faure a eu l'idée de faire adhérer à la surface des lames métalliques une couche d'un oxyde de plomb, tel que le minium ou la litharge; il suffit alors d'une seule électrolyse pour transformer en bioxyde l'oxyde de l'une des lames et ramener l'autre à l'état métallique, c'est-à-dire pour charger l'accumulateur.

Au moyen de deux lames de plomb : l'une négative pesant 2^{kg} et ayant une épaisseur de $0^{mm},5$; l'autre positive du poids de $6^{kg},5$, d'une épaisseur de 2^{mm} et recouverte de $12^{kg},6$ de minium, on a pu, après la charge, obtenir un couple susceptible de déposer 200^{gr} de cuivre de son sulfate ou

de fournir un courant de

$$\frac{200}{1,19} = 168 \text{ ampères-heure.}$$

Le courant que donnent ces accumulateurs conserve une intensité sensiblement constante pendant la décharge, si le conducteur offre une grande résistance; il en résulte que ces couples secondaires possèdent une *grande capacité*. Ils renferment en effet une quantité considérable d'électricité à un potentiel peu élevé et, de même qu'un vase à large section contenant une grande quantité de liquide sous une faible hauteur peut fournir pendant longtemps, par un petit orifice, un écoulement sensiblement constant, qui cesse presque brusquement quand le liquide arrive au niveau de l'orifice; de même une pile secondaire à large surface donne, à travers un conducteur très résistant, un courant d'intensité constante qui ne diminue que brusquement, pour devenir nulle au moment où la pile cesse de fournir de l'électricité.

Ces accumulateurs ont une force électromotrice bien supérieure à celle de toutes les piles connues : elle est de $2^{\text{volts}},2$ environ; ils ne s'usent que très lentement en circuit ouvert, et lorsqu'on les associe en tension on peut obtenir d'eux des effets très énergiques. Généralement, lorsqu'on emploie une batterie d'accumulateurs, on les réunit en quantité pour les charger : l'opération est alors assez longue, mais elle n'exige qu'un courant peu énergique; un commutateur spécial permet d'associer ces accumulateurs en tension pour la décharge.

Comment se produit et se détruit la polarisation. — Nous avons dit plus haut que la polarisation ne préexiste pas au passage du courant, qu'elle est le résultat d'une modification de la surface des électrodes, provenant, pour les cas que nous avons examinés, d'un dépôt des éléments de l'électrolyte ; mais il est facile de constater, par le procédé précédemment indiqué, qu'elle peut aussi se produire sans que l'electrolyte présente cependant aucun signe de décomposition visible.

Plaçons dans le circuit d'une pile constante, de force électromotrice égale à E, un voltamètre dont l'électrolyte puisse être décomposé par cette force électromotrice et un galvanomètre présentant une grande résistance et une grande sensibilité. Nous constaterons que l'intensité du courant, qui avait une valeur initiale I_0, décroît d'abord assez rapidement, puis ensuite plus lentement, jusqu'à une certaine valeur minimum I_1 qui carac-

térise le régime permanent. C'est parce que les indications des galvanomètres ne sont pas instantanées qu'il faut donner au circuit une grande résistance pour pouvoir observer le passage de I_0 à I_1. Désignons par R la résistance totale du circuit, on a

$$E = RI_0;$$

d'autre part, si ε est la force électromotrice de polarisation lorsque le régime permanent est établi, on aura, d'après le théorème de Kirchhoff,

$$E - \varepsilon = RI_1;$$

d'où, par conséquent,

$$\varepsilon = R(I_0 - I_1).$$

ε est la valeur maxima de la polarisation quand l'intensité du courant passe de I_0 à I_1 ; c'est en même temps la valeur minima de la force électromotrice E qui puisse amorcer la décomposition et dont nous avons indiqué le calcul au moyen des données de la Thermochimie.

Dès que la force électromotrice de polarisation a atteint cette valeur, la décomposition commence; mais, pendant l'état variable du courant qui précède le régime permanent, comme d'ailleurs pendant ce régime permanent, une partie seulement de l'énergie fournie par la pile se transforme en chaleur dans le circuit, et ce qui reste disponible doit effectuer un certain travail. En effet, à chaque instant, le passage de l'unité d'électricité dégage dans le circuit, d'après la loi de Joule, une quantité de chaleur

$$Q = \frac{1}{J} RI^2,$$

si, au moment considéré, l'intensité du courant a la valeur I. L'énergie disponible a donc à chaque instant pour valeur

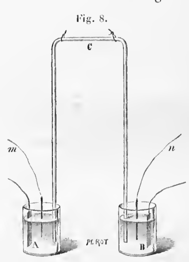
$$E - RI = R(I_0 - I) = \varepsilon - R(I - I_1).$$

Lorsque la polarisation a atteint sa valeur maxima, l'intensité I prend la valeur I_1 et l'énergie disponible devient égale à ε; c'est précisément celle qu'exige la décomposition de l'électrolyte par l'unité d'électricité, et cette décomposition représente le travail accompli par l'énergie disponible dans le régime permanent. Tant que I est supérieure à I_1, la décomposition ne peut s'effectuer (c'est bien ce que prouve l'expérience), et l'énergie disponible produit alors dans l'électrolyte un travail intérieur qui va en

croissant avec la différence $I_0 - I$. La force électromotrice de polarisation, qui est la somme algébrique des différences de potentiels entre l'électrolyte et chacune des électrodes, est nulle au début de l'expérience, si les deux électrodes sont semblables, et elle croît aussi avec $I_0 - I$; cette variation de la valeur de la polarisation absorbe un certain travail : c'est lui qui est fourni par l'énergie disponible pendant l'état variable.

Cette modification peut être mise en évidence au moyen de l'électromètre. M. Bouty [1] opère de la manière suivante. Il prend soit un élément Daniell, soit un élément zinc-cadmium, incapables tous deux de décomposer l'eau acidulée, et, pour avoir un courant de faible intensité, il donne au voltamètre une très grande résistance en le formant de deux vases (*fig.* 8) réunis par un long siphon capillaire C rempli, comme ces vases, d'eau acidulée. Une électrode de platine A à large surface et un fil *m* de même métal, isolé sauf à son extrémité, plongent dans l'un des vases; une électrode B et un fil *n* analogues se trouvent dans l'autre. En mettant une des électrodes et le fil correspondant en communication avec les quadrants de l'électromètre, avant de faire passer un courant dans le voltamètre, on constate par l'immobilité de l'aiguille que tous deux sont au même potentiel; mais, si l'on introduit le voltamètre dans le circuit de la pile, il s'établit immédiatement une différence de potentiels entre l'électrode et le fil; elle croît d'abord assez rapidement, puis plus lentement ensuite, pour atteindre son maximum. La différence de potentiels est la somme de deux quantités : l'une rI, produit de la résistance comprise entre le fil et l'électrode par l'intensité du courant, l'autre p, force électromotrice de polarisation de l'électrode considérée; la première est négligeable, r et I étant, dans cette expérience, deux quantités très petites, et la différence de potentiels observée est alors la mesure de la polarisation d'une des électrodes. On détermine de même la polarisation p' de la seconde électrode. La somme $p + p'$ représente l'énergie absorbée à chaque instant pour effectuer le travail intérieur pendant l'état variable du courant.

Fig. 8.



[1] Bouty, *Journal de Physique*, 2e série, t. I.

Des expériences qu'il a effectuées, M. Bouty a tiré les conclusions suivantes :

1° Dans les premiers instants qui suivent la fermeture du circuit, la polarisation des électrodes est très faible et le courant possède une intensité très peu inférieure à celle que l'on calculerait d'après la force électromotrice de la pile et la résistance totale du circuit.

2° La polarisation augmente avec une rapidité inégale aux deux électrodes; elle atteint son maximum d'abord au pôle négatif, beaucoup plus tard au pôle positif. Avec les courants les plus faibles, ce dernier maximum peut n'être atteint qu'au bout de plusieurs jours.

3° Toutes choses égales d'ailleurs, l'établissement de la polarisation est d'autant plus rapide que les électrodes sont plus petites.

4° La polarisation maximum est plus forte à l'électrode positive qu'à l'électrode négative; le rapport des deux polarisations limites dépend de toutes les circonstances de l'électrolyse.

5° La somme des valeurs limites des polarisations des deux électrodes est toujours inférieure à la force électromotrice de la pile, quelque faible que soit celle-ci. Il y a donc un courant permanent qui traverse l'électrolyte, quelle que soit la force électromotrice employée.

La polarisation à chaque électrode, d'abord nulle, croît avec la quantité d'électricité qui traverse l'unité de surface; on doit en conclure qu'elle est le résultat d'une altération superficielle déterminée par l'accumulation de produits qui y ont été amenés par le courant.

Cette accumulation de produits sur les électrodes peut être mise en évidence par quelques expériences. Si l'on emploie pour électrode positive une lame d'un métal oxydable, il s'oxyde; en faisant arriver une petite quantité d'un corps très oxydant, d'acide azotique ou de permanganate de potasse, par exemple, sur l'électrode négative, il est réduit par l'hydrogène accumulé sur celle-ci et la polarisation cesse immédiatement.

Quand, après avoir supprimé le courant polarisateur, on réunit les deux électrodes par un fil conducteur, il se produit, ainsi que nous l'avons expliqué, un courant secondaire. Son intensité est régie par la loi de Ohm; elle sera constante si la force électromotrice de polarisation conserve la même valeur pendant un temps assez long, c'est-à-dire si la polarisation correspond à l'accumulation sur les électrodes de grandes quantités de produits électrolytiques : c'est le cas des accumulateurs.

Si, après la suppression du courant polarisateur, on ne réunit pas les électrodes, celles-ci perdent, lentement en général, leur polarisation sans qu'on

sache bien au juste comment s'effectue cette déperdition spontanée; il y a tout lieu de croire cependant qu'elle est due à la formation de couples locaux, dans le circuit desquels se dépenserait l'énergie correspondant à la dépolarisation.

Électromètre capillaire. — Nous venons de voir comment l'électromètre à quadrants permet de constater la modification que subit la surface d'une électrode polarisée, mais on peut encore la mettre en évidence par un autre procédé.

Prenons un tube de verre dont une extrémité aura été étirée en une pointe très effilée; si nous le maintenons vertical et que nous y versions du mercure, le liquide ne s'écoulera par la pointe effilée que quand la pression exercée par la colonne liquide aura atteint une certaine valeur qui dépend des dimensions de la pointe. Lorsque celle-ci est légèrement conique, le mercure s'y enfonce d'autant plus que la hauteur du liquide est plus grande, et, par suite, pour un tube donné, la position de l'extrémité inférieure de la colonne mercurielle est fonction de la pression qu'elle supporte. Supposons maintenant que nous plongions la pointe effilée dans l'eau acidulée d'un vase qui contient en même temps du mercure, le même phénomène s'observera encore; mais, si nous mettons le mercure du tube et celui du vase respectivement en communication avec les deux pôles d'une pile qui ne décompose pas l'eau, nous verrons immédiatement l'extrémité inférieure de la colonne mercurielle remonter dans le tube et, pour la ramener à sa position primitive, il faut soit exercer une pression sur le mercure du tube, soit réunir, par un fil conducteur, le mercure du tube avec celui du vase.

L'extrémité de la colonne mercurielle, qui forme ici l'électrode, a été polarisée et il y a eu une modification de la tension superficielle, d'où est résulté un changement de forme du ménisque en même temps qu'une variation de la constante capillaire. Ce fait a été découvert par M. Lippmann (¹), et il lui a permis d'expliquer les divergences entre les valeurs trouvées par différents physiciens pour la constante capillaire du mercure, divergences que, jusqu'alors, on attribuait à des impuretés de la surface du liquide.

M. Lippmann a utilisé cette propriété du mercure pour la construction d'un électromètre d'une sensibilité extrême, qu'il a appelé *électromètre capillaire*.

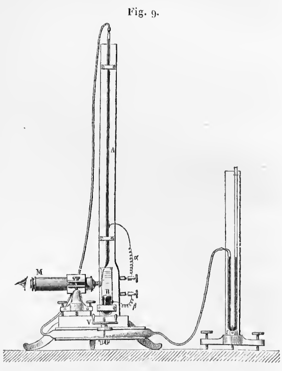
Cet électromètre (*fig.* 9) se compose d'un tube A contenant du mercure

---

(¹) Lippmann, *Annales de Chimie et de Physique*, 5ᵉ série, t. V.

et terminé à la partie inférieure par une pointe très effilée. Cette pointe plonge dans l'eau acidulée que contient un vase B; celui-ci renferme en même temps une certaine quantité de mercure. Deux fils de platine α et β, communiquant avec des bornes, aboutissent l'un au mercure du tube, l'autre à celui de la cuvette. Un microscope M, muni d'un réticule, permet d'observer l'extrémité inférieure de la colonne mercurielle. On réunit les deux fils α et β et, lorsque le ménisque inférieur est bien fixe, on dispose le microscope de manière que le ménisque paraisse toucher la croisée des fils du réticule; le microscope reste alors dans cette position et, pour faire une mesure, il suffit de ramener le ménisque à la place qu'il occupe lorsque les fils α et β sont réunis directement. On peut y arriver en comprimant dans le tube A, au moyen d'une vis V, l'air renfermé dans un sac de caoutchouc. La pression est donnée par un petit manomètre à air libre, et une table de graduation indique la valeur de la force électromotrice correspondant à la pression exercée. Mais il est préférable, quand la chose est possible, d'introduire en même temps dans le circuit une force électromotrice inverse, telle qu'une dérivation prise sur le circuit d'un élément Daniell, et dont on fait varier la résistance jusqu'à équilibrer la force électromotrice considérée. La table de graduation devient alors inutile.

Fig. 9.



Cet instrument, lorsqu'il est bien construit, est si sensible qu'il permet d'apprécier une force électromotrice de $\frac{1}{10000}$ de volt; on a pu l'utiliser pour mettre en évidence le dégagement d'électricité qui accompagne les contractions musculaires et les mouvements du cœur.

Analogie d'une électrode polarisée et d'un condensateur. — Toutes les particularités qui accompagnent la polarisation d'une électrode présentent

une grande analogie avec celles que l'on constate dans un condensateur. Ainsi, si nous reprenons le circuit renfermant une pile, un voltamètre et un galvanomètre, au moment de la fermeture, on observe un courant d'une certaine intensité, mais de très courte durée, auquel fait suite un courant permanent excessivement faible : c'est ce qu'on peut appeler le *courant de charge*. Après suppression de la pile et nouvelle fermeture du circuit, il se produit un courant de décharge, également de très courte durée. Remplaçons le voltamètre par un condensateur, nous aurons de même un courant de charge très court indiqué par le galvanomètre; à ce courant en succédera un autre permanent, mais très faible, et le courant de décharge sera encore très court.

Le phénomène de décharge résiduelle s'observe pour les électrodes polarisées comme pour les condensateurs; ainsi, quand on a réuni les deux électrodes polarisées et que la décharge paraît complète, si on les sépare puis qu'on les réunisse de nouveau, on obtient une nouvelle décharge et de même direction que la première.

Un voltamètre polarisé perd sa polarisation avec le temps; le même phénomène s'observe pour un condensateur. Quand la force électromotrice de polarisation a atteint une certaine valeur maxima, qui dépend de la nature de l'électrolyte, celle-ci reste constante et la décomposition de l'électrolyte s'effectue. De même encore, lorsque la différence de potentiels des deux armatures d'un condensateur atteint une limite, qui dépend de la nature de la lame isolante, celle-ci est percée et le condensateur se décharge d'une manière continue, si la communication avec la pile reste établie.

Mais, à côté de ces analogies, il existe certaines différences qu'il importe de signaler.

Quand on charge un condensateur avec une pile, la différence de potentiels des deux armatures est égale à la force électromotrice de la pile. Dans une pile secondaire, la différence de potentiels aux électrodes est toujours plus faible que la force électromotrice de la pile qui a servi à la charger.

Par analogie, appelons *capacité de polarisation* d'une électrode la quantité d'électricité nécessaire pour charger une électrode à une force électromotrice égale à l'unité. Pour un condensateur, on a entre la capacité C et la quantité Q d'électricité nécessaire pour amener une différence de potentiels E entre les deux armatures la relation

$$Q = CE,$$

avec

$$C = \frac{S}{4\pi e},$$

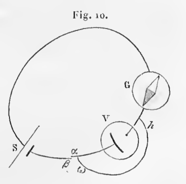
S représentant la surface du collecteur et e l'épaisseur du diélectrique; la capacité est constante. Mais si S est aussi constant pour une électrode, on ne sait *a priori* si la quantité e, correspondant au diélectrique dont nous ne connaissons pas la constitution, conservera une valeur indépendante de la force électromotrice; l'expérience peut seule l'apprendre.

La résolution de cette question a été l'objet d'un travail très remarquable de M. Blondlot (¹). Nous donnerons ici le principe de la méthode employée.

M. Blondlot a tout d'abord cherché à se mettre à l'abri des causes d'erreurs provenant de la dépolarisation spontanée, dont n'avaient pas tenu compte MM. Varley et Colley, qui s'étaient occupés de la question avant lui. Cette dépolarisation spontanée augmente la charge apparente, puisque celle-ci doit subvenir à la déperdition de la force électromotrice pendant toute la durée de la charge. L'erreur que l'on commet en n'en tenant pas compte est analogue, comme le fait remarquer M. Blondlot, à celle que l'on ferait si l'on mesurait la capacité d'un vase percé d'un petit trou par le volume de liquide qu'il faut y verser pour le remplir.

Un voltamètre V, une pile S de force électromotrice très faible et un galvanomètre G sont placés (*fig.* 10) dans un même circuit. Ce circuit est fermé pendant un temps très court θ par le contact des extrémités α et β du fil; une certaine quantité d'électricité $q = \int_0^\theta i\,dt$ traverse le circuit, elle est mesurée par l'impulsion de l'aiguille du galvanomètre. Le voltamètre est ensuite dépolarisé en le fermant sur lui-même au moyen d'un fil court ωh.

Fig. 10.

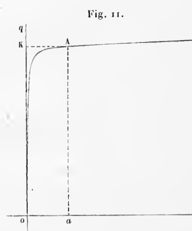


On répète la même expérience pour des valeurs croissantes de θ, et les résultats obtenus sont représentés par une courbe dans laquelle on prend pour abscisses les temps θ et pour ordonnées les quantités q correspondantes. Les ordonnées (*fig.* 11) y croissent d'abord rapidement, le coefficient angulaire de la tangente décroît d'une manière continue pour atteindre,

(¹) Blondlot, *Journal de Physique*, 1ʳᵉ série, t. X.

dans un faible intervalle de temps, une valeur minima très petite qui ne varie plus, de sorte que la courbe se compose d'une branche oA se raccordant avec une droite AL. L'intensité du courant de charge est, à chaque instant, égale au coefficient angulaire de la tangente à la courbe au point correspondant à l'instant considéré. La valeur limite du coefficient angulaire représente la faible intensité du courant permanent qui répare l'effet de la dépolarisation spontanée. A partir du point A, qui correspond à cette valeur, l'équilibre est sensiblement établi et la polarisation n'augmente plus.

Fig. 11.



Si la dépolarisation spontanée était nulle, la partie rectiligne qui commence au point A, au lieu d'être inclinée sur l'axe des temps, lui serait parallèle, et l'ordonnée aA représenterait la *charge vraie* qui communique au voltamètre son maximum de polarisation.

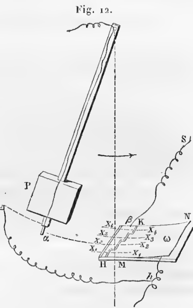
Dans le cas où il y a dépolarisation spontanée, M. Blondlot démontre que, si l'on prolonge la partie rectiligne LA de la courbe jusqu'à sa rencontre en K avec l'axe oq, la longueur oK représente la charge vraie avec une approximation qui n'est limitée que par les imperfections inhérentes à l'observation.

La force électromotrice employée par M. Blondlot est une dérivation connue prise sur le circuit d'un élément Daniell. La durée de la fermeture du circuit principal et du circuit secondaire est réglée au moyen d'un pendule P (*fig.* 12) mis en communication avec l'un des pôles de la pile. Ce pendule porte à la partie inférieure une languette métallique flexible α qui, au moment où le pendule passe à la verticale, vient frotter sur une lame de laiton de largeur déterminée et mise en communication avec l'autre pôle de la pile; cette disposition ne laisse passer le courant dans le voltamètre que pendant le temps que met la languette à traverser la lame, et ce temps peut être considéré comme proportionnel à la largeur de la lame, puisque la vitesse du pendule est sensiblement constante dans le voisinage de son maximum. Pour permettre de régler à volonté la durée des expériences successives, la lame de laiton HK, fixée sur une plaque d'ébonite, présente des largeurs différentes X_1, X_2, X_3, X_4, qu'il suffit de

placer au-dessous du pendule pour obtenir des durées de contact 1, 2, 3, 4.

Dès que le pendule a franchi la *feuille de polarisation*, il se trouve en contact avec une seconde lame MN ou *feuille de dépolarisation*, fixée aussi sur la plaque d'ébonite et isolée de la première : le circuit secondaire est alors fermé.

Fig. 12.



La capacité de chacune des électrodes est mesurée séparément au moyen de l'artifice imaginé par M. Lippmann dans son électromètre capillaire, c'est-à-dire que l'on donne à l'une des électrodes une surface très grande par rapport à l'autre; la quantité d'électricité qui charge la petite ne polarise pas sensiblement la grande.

En comparant les valeurs de la capacité correspondant à des forces électromotrices déterminées, M. Blondlot est arrivé aux résultats suivants :

1° *La capacité dépend de la force électromotrice.* — Il n'y a pas proportionnalité entre les charges et les forces électromotrices de polarisation; il y a lieu alors de généraliser la notion de capacité, comme celles de coefficient de dilatation, de chaleur spécifique, etc., et l'on appellera *capacité vraie de polarisation* le rapport $\frac{dQ}{dE}$ de l'accroissement infiniment petit de la charge à celui de la force électromotrice. La *capacité initiale* correspond à la force électromotrice nulle.

2° *La capacité initiale est indépendante du sens de la polarisation.*

3° *La capacité vraie d'une électrode est indépendante de la nature de l'électrolyte et dépend de la force électromotrice seulement.*

Rapport à établir entre la force électromotrice du générateur et la force électromotrice de polarisation de l'électrolyte pour obtenir un travail maximum. — Désignons toujours par ε la force électromotrice de polarisation; pour que la décomposition s'effectue, il faut donner à la force électromotrice E de la pile une valeur un peu supérieure à ε, et, si E prend des valeurs de plus en plus grandes, rien n'est changé au point de vue du résultat final de l'électrolyse dans le cas où une seule réaction électroly-

tique est possible; l'intensité du courant résultant augmente seulement, la décomposition se trouve plus rapide. En désignant par R l'ensemble des résistances du circuit, cette intensité est donnée par la loi de Kirchhoff

$$I = \frac{E - \varepsilon}{R}.$$

Le travail électrique du générateur est

$$W = EI.$$

Le travail électrolytique est de même

$$w = \varepsilon I$$

ou, en remplaçant I par sa valeur,

$$w = \frac{E\varepsilon - \varepsilon^2}{R},$$

et la valeur maximum de w pour des valeurs déterminées de E et de R s'obtiendra en égalant à o la dérivée de ce travail par rapport à ε,

$$2\varepsilon - E = 0,$$

$$\varepsilon = \frac{E}{2}.$$

Le travail électrolytique produit par un générateur donné est donc maximum lorsque la force électromotrice minima correspondant à la réaction à produire est la moitié de la différence de potentiels des bornes du générateur. Le rendement, égal au quotient du travail électrolytique par le travail électrique, est, dans ce cas,

$$\frac{\varepsilon I}{EI} = 0,5.$$

Si le courant, au lieu de passer dans un seul électrolyte, traverse des voltamètres tous identiques, associés en tension et au nombre de n, la condition du travail électrolytique maximum deviendra

$$\varepsilon = \frac{E}{2n}.$$

Or, pour un générateur donné, E doit être considéré comme constant;

de même ε pour un électrolyte déterminé, de sorte que la condition précédente donne le nombre

$$n = \frac{E}{2\varepsilon}$$

des voltamètres qu'il faut associer en tension pour obtenir le travail électrolytique maximum.

Si, pour une raison quelconque, on n'a pas intérêt à demander au générateur ce travail électrolytique maximum, on pourra chercher à augmenter le rendement, qui sera d'autant plus voisin de l'unité que la force électromotrice de polarisation se rapprochera davantage de la différence de potentiels des bornes du générateur.

En résumé, si le générateur est une machine dynamo-électrique et que la force motrice soit à bon marché, qu'elle puisse être fournie, par exemple, par des forces naturelles, on devra toujours chercher à donner au rapport $\frac{\varepsilon}{E}$ une valeur se rapprochant le plus possible de $\frac{1}{2}$, de façon à donner au travail électrolytique sa plus grande valeur; le rendement de la machine sera alors seulement de 50 pour 100. Si la force motrice coûte cher, il peut y avoir avantage à faire varier le rapport $\frac{\varepsilon}{E}$ entre $\frac{1}{2}$ et 1; la valeur de ce rapport devra, dans chaque cas, être déterminée d'après le prix de la force motrice.

Détermination pratique de la résistance et de la force électromotrice de polarisation d'un circuit électrolytique. — La détermination exacte de ces quantités sert de base à la conduite économique et rationnelle d'une électrolyse industrielle. La force électromotrice de polarisation qui se produit dans un voltamètre traversé par un courant ne peut être calculée *a priori* que pour un petit nombre d'électrolytes, à composition définie, sur lesquels nous avons des données thermochimiques suffisantes. Quant à la résistance du circuit, elle n'est pas facile à déterminer *a priori;* car elle dépend de la surface, de la distance et de la nature des électrodes, ainsi que de la nature et de la concentration de l'électrolyte, éléments variables pendant le cours de l'opération électrolytique.

Avec les notations précédentes, la résistance sera donnée par

$$R = \frac{E - \varepsilon}{I}.$$

Il nous faut une seconde équation pour déterminer ε. Or cette quantité

conserve une valeur constante pendant la durée de l'électrolyse; quant à R, il varie avec les changements de concentration qui se produisent dans l'électrolyte au cours de la décomposition ; mais comme ces changements sont dus au courant, la variation de R est très lente, et, dans un intervalle de temps court, on peut admettre que ce terme conserve une valeur constante.

On fera donc sur le voltamètre une première détermination de E et de I, puis immédiatement après on produira un nouveau régime du courant et l'on mesurera les nouvelles valeurs E' et I' de la différence de potentiels et de l'intensité, ce qui donnera les deux équations

$$R = \frac{E - \varepsilon}{I},$$

$$R = \frac{E' - \varepsilon}{I'};$$

d'où

$$\varepsilon = \frac{E'I - EI'}{I - I'},$$

$$R = \frac{E - E'}{I - I'}.$$

Ces variations de régime du courant s'obtiennent facilement par le changement de la vitesse de rotation de la machine dynamo-électrique. Il faut toutefois avoir soin de ne pas apporter, dans ce second régime, une différence de potentiels entre les électrodes capable de modifier la nature de la réaction électrolytique.

Cette méthode a été imaginée par M. Marchese au cours de ses recherches sur l'électrolyse des sulfures complexes de cuivre et de fer.

DEUXIÈME PARTIE.

APPLICATIONS DE L'ÉLECTROLYSE.

CHAPITRE I.

ANALYSE ÉLECTROLYTIQUE.

La méthode d'analyse électrolytique repose, comme son nom l'indique, sur l'emploi du courant électrique pour la mise en liberté des substances que l'on veut doser. Elle a l'avantage d'être extrêmement simple, de n'exiger presque pas de surveillance et, si l'on ajoute à cela qu'elle est très exacte, que pour certains métaux c'est la seule qui donne des résultats d'une rigueur absolue, on ne s'étonnera pas que, bien qu'encore relativement récente, elle ait déjà reçu un grand nombre d'applications et soit certainement appelée, dans un avenir prochain, à remplacer la plupart des anciens procédés d'analyse.

C'est en 1865 que Luckow ([1]), le premier, a indiqué un procédé pour le dosage électrolytique du cuivre, procédé qui reçut sa première application dans l'essai des schistes cuivreux aux usines du Mansfeld, à Eisleben, où une méthode rapide et sûre de dosage du cuivre avait été mise au concours.

Depuis, on connaît des procédés électrolytiques pour le dosage d'un bon nombre de métaux et pour la séparation de certains d'entre eux, grâce aux recherches de MM. Riche, Beilstein, Claessen, etc.

([1]) Luckow, *Dingler's Polyt. Journal*, t. CLXXVII.

Pour effectuer les différents dosages, bien des appareils ont été proposés : tous sont des modifications plus ou moins heureuses de l'appareil de M. Riche, qu'il nous suffira de décrire.

Il se compose de deux creusets de platine, de dimensions peu différentes; le plus petit n'a pas de fond et porte latéralement deux ou trois ouvertures qui permettent au liquide de circuler et de rester homogène; il est suspendu à l'intérieur du plus grand au moyen d'un fil de platine. La distance qui sépare les parois des deux creusets est de 2^{mm} à 4^{mm}, pour réduire autant que possible la résistance de l'électrolyte. L'ensemble des deux creusets est porté par un support à tige isolante en verre, sur lequel s'adaptent un anneau en laiton et une pince en même métal. Le fil de platine est fixé à la pince qui est en communication avec le pôle négatif; le creuset extérieur est placé sur l'anneau et constitue l'électrode positive.

Le dosage par voie électrolytique des corps électronégatifs et des acides ne présente jusqu'à présent aucun avantage et nous ne nous occuperons ici que des métaux.

Nous supposerons d'abord que le métal ait été transformé en sel et que celui-ci soit seul en dissolution dans l'eau.

I. — PROPRIÉTÉS ÉLECTROLYTIQUES DES DIFFÉRENTS MÉTAUX.

Métaux alcalins. — On ne connaît pas de procédé permettant de doser directement ces métaux par électrolyse.

Métaux alcalino-terreux. — Ces métaux, baryum, strontium, calcium et magnésium, ne peuvent pas être dosés par voie électrolytique.

Métaux terreux. — L'aluminium et le chrome sont difficiles à doser par ce procédé. Leurs sels sont transformés en oxydes hydratés sous l'influence du courant et l'on est obligé pour en déterminer le poids de faire les filtrations, lavages et calcinations usités dans les procédés ordinaires de l'analyse, ce qui supprime l'avantage de la méthode électrolytique.

Métaux du groupe FER. — *Fer.* — Le fer ne peut pas être précipité d'une solution où il se trouve sous forme de sel à acide minéral, lorsque ce dernier est en excès; la même impossibilité se présente quand la solution est neutre, si elle a été obtenue au moyen de l'acide sulfurique ou de l'acide azotique, la transformation du métal en oxyde s'effectuant trop facilement dans ces conditions.

La précipitation n'est guère possible qu'avec des solutions de sels ferreux basiques et ammoniacales, ou encore avec des sels ferreux à acide organique.

M. Claessen conseille pour faire ce dosage d'employer une solution d'oxalate double ferroso-potassique ou ammonique, ou plutôt le mélange de ces deux dissolutions.

D'une manière générale, la présence du fer gêne le plus souvent le dosage électrolytique des autres métaux, et ce qu'il y a de mieux à faire, c'est de le peroxyder et de le précipiter ensuite soit par l'ammoniaque, soit par le carbonate de baryte.

Nickel. — On peut répéter en partie pour le nickel ce qui a été dit pour le fer : la précipitation ne peut être effectuée en liqueur acide, mais elle peut l'être en liqueur neutre en présence d'un sel alcalin à acide organique ou encore d'un sel ammoniacal à acide minéral. C'est sous cette dernière forme qu'ont été faits, aux usines du Mansfeld et à la maison Christofle, les premiers dosages électrolytiques du nickel. Parmi les sels ammoniacaux, le sulfate donne les meilleurs résultats ; l'azotate entrave la précipitation.

M. Riche [1] préfère, surtout lorsque le nickel est associé au manganèse, électrolyser une dissolution sulfurique très légèrement acide, chauffée vers 70°.

M. Claessen opère comme pour le fer, avec une solution d'oxalate double de nickel et d'ammoniaque.

Dans ces différents cas, le dépôt de nickel est adhérent ; il est lavé successivement à l'eau, à l'alcool et à l'éther, puis séché à 100°. La décomposition s'effectue avec 2 éléments Bunsen et la fin de l'opération est appréciée soit au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, soit au moyen du sulfocarbonate de potasse.

Le dosage électrolytique du nickel est simple et exact; il rend de grands services dans l'analyse des alliages.

Cobalt. — Tout ce qui a été dit pour le nickel s'applique à ce métal.

Zinc. — Le zinc est un des métaux pour lesquels on a indiqué le plus de procédés de dosage électrolytique ; nous ne mentionnerons que les principaux.

---

(1) Riche, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII.

Les dissolutions azotiques de zinc ne peuvent être utilisées dans ces dosages, parce qu'elles donnent lieu à la production d'ammoniaque qui empêche le dépôt d'être adhérent ; pour la même raison, il est clair que la liqueur ne devra pas contenir d'ammoniaque libre.

M. Riche (1) a obtenu de bons résultats en opérant à froid avec une solution sulfurique additionnée de sulfate d'ammoniaque et de quelques gouttes d'acide sulfurique. L'opération s'effectue facilement à la température ordinaire avec 2 éléments Bunsen. Le dépôt de zinc est adhérent, d'un blanc bleuâtre ; il est lavé à l'eau, puis à l'alcool et séché. Lorsqu'il s'agit d'un dosage rigoureux, il est bon de saturer, à la fin de l'opération, la liqueur par l'ammoniaque, de l'aciduler de 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique et de faire passer encore le courant pendant une heure environ.

MM. Parodi et Mascazzini (2) opèrent d'une manière analogue avec une dissolution acétique de zinc additionnée de sulfate d'ammoniaque, mais M. Riche a montré que ce procédé est défectueux, parce que l'acide acétique est détruit par le courant et que, l'ammoniaque devenant libre, on retrouve l'inconvénient dont nous parlions plus haut.

MM. Beilstein et Jawein électrolysent une solution de cyanure zincopotassique obtenue en ajoutant à la solution zincique une lessive de potasse jusqu'à formation d'un précipité que l'on redissout dans le cyanure de potassium. Ce procédé a l'inconvénient d'exiger l'emploi de 4 éléments Bunsen et d'attaquer, d'après M. Millot, les électrodes de platine. M. Millot l'a modifié pour cette raison : il soumet à l'électrolyse la dissolution chlorhydrique de zinc additionnée de cyanure de potassium.

Un autre procédé, proposé par le même auteur (3), consiste dans l'emploi d'une solution potassique d'oxyde de zinc. Le dépôt est adhérent; il s'effectue rapidement.

Enfin M. Claessen (4) emploie une solution d'oxalate zinco-ammonique; le dépôt est lavé à l'eau, puis à l'alcool, et il acquiert par la dessiccation une adhérence telle, que l'on parvient difficilement à le dissoudre en le chauffant avec un acide.

Manganèse. — Le manganèse est un des métaux qui, par l'électrolyse, se précipitent à l'état de peroxydes au pôle positif.

---

(1) Riche, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII.
(2) Parodi et Mascazzini, *Gazzetta chimica italiana*, t. VII.
(3) Millot, *Bulletin de la Société chimique*, t. XXXIII.
(4) Claessen, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XIV.

D'après M. Riche[1], on peut opérer en solution nitrique ou sulfurique, cette dernière devant être préférée lorsque le liquide renferme en même temps d'autres métaux. La dissolution est d'abord réduite, par concentration, à un faible volume et acidulée de 2 ou 3 gouttes d'acide sulfurique, puis on la place dans une capsule en platine constituant l'électrode positive; on la chauffe au bain-marie vers 80° et on y fait passer le courant de 2 éléments Bunsen. Quand on a constaté, au moyen de sulfhydrate d'ammoniaque, que tout le manganèse est précipité, on décante le liquide sur un petit filtre, sans chercher à y faire tomber les parcelles détachées du dépôt, on le lave de même, puis on porte la capsule et le filtre au rouge de façon à transformer le bioxyde en oxyde salin.

Si le manganèse est en solution nitrique, il se forme de l'ammoniaque, la précipitation devient très rapide et une petite quantité de manganèse peut se déposer au pôle négatif.

Il est à remarquer que, lorsqu'on arrive à la fin de l'opération ou, ce qui revient au même, si l'on électrolyse une solution ne renfermant que des traces de manganèse, le liquide prend une coloration rose due à la formation de l'acide permanganique, et c'est là une réaction si sensible qu'elle permet d'apprécier la présence d'un millième de milligramme de manganèse dans 1^{cc} de liqueur; M. Riche l'a employée à la recherche du manganèse dans le lait, le sang et l'urine.

La séparation du fer et du manganèse est du plus haut intérêt pour l'analyse des fers, fontes et aciers. On pouvait espérer y arriver par électrolyse, le manganèse se portant au pôle positif et le fer au pôle négatif : c'est en effet ce qui a lieu; mais, dès que le courant cesse, le fer se dissout dans l'acide et réduit le bioxyde de manganèse, de sorte qu'on ne peut compter sur un dosage exact du manganèse que si le fer a été préalablement peroxydé puis séparé au moyen du carbonate de baryte.

Métaux du groupe CUIVRE. — *Cuivre.* — Le cuivre est le premier métal qui ait été dosé au moyen de l'électricité.

Le procédé de Luckow appliqué aux usines du Mansfeld consistait à employer la dissolution azotique, qui est la forme sous laquelle le cuivre se rencontre le plus généralement dans l'analyse des produits métallurgiques; il exige un courant de grande intensité et le métal est peu adhérent.

M. Lecoq de Boisbaudran a reconnu que la décomposition s'effectue

---

(1) Riche, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII.

avec un courant moins intense lorsqu'on emploie une dissolution sulfurique : 1 élément Bunsen suffit, mais la transformation du nitrate en sulfate est une opération à la fois longue, délicate et désagréable. De plus, lorsque la dissolution sulfurique est obtenue, la décomposition ne s'effectue qu'avec lenteur et exige un temps très long si l'on veut précipiter jusqu'aux dernières traces de cuivre.

Pour ces différentes raisons, M. Riche ([1]) préfère opérer vers 80° : la précipitation est plus rapidement complète et l'on peut employer indifféremment une liqueur azotique ou sulfurique. L'enduit obtenu est adhérent, d'un beau rouge, et le résultat rigoureusement exact si l'on a soin de laver le dépôt par siphonnage sans interrompre le courant. Si l'on néglige cette précaution, le cuivre, se trouvant dans une liqueur acide, se redissout partiellement, surtout lorsque l'acide est l'acide azotique; cette dissolution est rendue impossible par le passage du courant. Le creuset intérieur, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, est séché dans un courant d'hydrogène, puis pesé.

Cette méthode donne aussi des résultats exacts en présence d'autres métaux, à la condition d'employer une solution diluée et un courant aussi faible que possible.

M. Claessen obtient également des résultats exacts au moyen d'une solution oxalique renfermant un excès d'oxalate d'ammoniaque; comme dans les cas précédents, le courant doit avoir une faible intensité et l'on apprécie la fin de la réaction au moyen du ferrocyanure de potassium.

Bismuth. — Le bismuth se précipite à l'état métallique de ses solutions acides, neutres ou alcalines, notamment de sa solution nitrique renfermant une certaine quantité d'acide libre. Toutefois, ce métal a une tendance assez marquée à se peroxyder et à se porter au pôle positif; on peut éviter cet inconvénient par addition d'un acide organique.

L'opération est en tout cas peu avantageuse, parce que le dépôt est rarement compact et adhérent.

Cadmium. — MM. Beilstein et Jawein ([2]) ont appliqué au cadmium le procédé déjà indiqué pour le zinc et qui repose sur l'emploi d'une solution de cyanure double de cadmium et de potassium.

M. Eliasberg électrolyse une solution cadmique additionnée d'acétate de

---

([1]) Riche, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XIII.

([2]) Beilstein et Jawein, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft*, t. XII.

soude et de quelques gouttes d'acide acétique. D'après M. Yver, ce procédé permet de séparer le cadmium du zinc, ce dernier ne se précipitant pas dans les mêmes conditions.

Enfin M. Claessen prend une dissolution d'oxalate double de cadmium et de potassium, et il apprécie la fin de la réaction au moyen de l'acide sulfhydrique.

Plomb. — Les solutions plombiques neutres (nitrate ou acétate) donnent à la fois, ainsi qu'il résulte des travaux de Becquerel, du bioxyde de plomb au pôle positif et du plomb au pôle négatif; mais on peut, en opérant convenablement, obtenir exclusivement l'un ou l'autre de ces dépôts : de là deux procédés de dosage, l'un par le bioxyde, qui est dû à M. Riche, l'autre par le métal lui-même, dont le principe a été indiqué par ce même savant et qui a été mis en pratique par M. Claessen.

Tout le plomb se dépose au pôle positif à l'état de bioxyde en opérant soit à chaud en solution nitrique, soit à froid avec la même dissolution si elle est fortement acidulée. Il est préférable d'opérer vers 80°. Comme dans le cas du cuivre, il ne faut pas laisser le bioxyde en contact avec l'acide azotique en interrompant le courant, car il se produirait une redissolution partielle; on effectue le lavage par siphonnage en laissant établies les communications avec la pile.

La méthode est exacte, même en présence d'autres métaux; elle n'exige qu'un courant faible fourni par un seul élément Bunsen.

Dans le procédé de M. Claessen, l'oxalate de plomb est dissous dans l'oxalate d'ammoniaque; le dépôt possède un éclat métallique, il est adhérent, mais il a une grande tendance à s'oxyder pendant les lavages, de sorte que les nombres obtenus sont généralement trop forts. La méthode de M. Riche doit lui être préférée,

Argent. — L'argent se précipite au pôle négatif de ses dissolutions salines à acides minéraux, qu'elles soient neutres, acides ou alcalines.

Il faut cependant remarquer que, pendant l'électrolyse, l'argent possède une assez grande tendance à se transformer en peroxyde, qui se dépose alors au pôle positif, et que, si la solution est neutre ou concentrée, si le courant est un peu fort, le dépôt est spongieux, peu adhérent et, par suite, difficile à laver. On évitera le premier inconvénient en ajoutant du glucose à la solution, le second en l'acidulant après l'avoir suffisamment diluée et en ne faisant usage en tout cas que d'un courant faible.

Les solutions qui paraissent le plus avantageuses sont celles de cyanure

double d'argent et de potassium que l'on emploie en galvanoplastie. La plupart des sels d'argent insolubles peuvent être amenés à cet état par addition de cyanure de potassium et d'ammoniaque.

Quant à la méthode générale de M. Claessen, elle ne s'applique pas ici, puisque l'oxalate d'argent est insoluble dans un excès d'oxalate alcalin.

Mercure. — Ce métal se précipite de ses dissolutions neutres, alcalines ou acides, sous forme de fines gouttelettes qui sont suffisamment adhérentes à l'électrode de platine pour en permettre le lavage. Les sels mercuriques sont d'abord, sous l'influence du courant, amenés à l'état de sels mercureux, lesquels donnent finalement le métal libre. Les sels insolubles dans l'eau, mis simplement en suspension dans ce liquide, sont aussi électrolysables, et leur disparition indique la fin de l'opération.

M. Clarke ([1]) recommande d'effectuer le dosage de la manière suivante :

Le composé mercuriel est amené à l'état de bichlorure, additionné d'acide sulfurique jusqu'à faible réaction acide et placé dans une capsule de platine qui formera l'électrode négative, l'électrode positive étant constituée par une simple lame de platine. Lorsque l'opération est terminée, la capsule est lavée à l'eau sans interrompre le courant, à l'alcool et à l'éther, puis séchée dans le vide sous une cloche renfermant de l'acide sulfurique. Un courant très faible sulfit pour effectuer la décomposition.

Suivant J.-B. Hannay, la séparation électrolytique réussit le mieux avec le sulfate, moins bien avec l'azotate et le chlorure; cependant, l'addition de cyanure de potassium permet une réduction complète.

Métaux du groupe PLATINE. — Le dosage électrolytique de ces métaux peut être effectué en employant soit leur dissolution dans un acide minéral, soit la dissolution de leurs sulfures doubles; mais, comme ce genre de dosage ne présente pas pour ces métaux le même intérêt que pour ceux des groupes *fer* et *cuivre*, nous ne croyons pas utile d'en parler ici avec quelques détails.

II. — SÉPARATION ÉLECTROLYTIQUE DES MÉTAUX.

L'électrolyse seule est, dans l'état actuel de nos connaissances, insuffisante pour séparer les uns des autres les différents métaux que renferme une dissolution : la chose n'est possible que dans un petit nombre de cas

([1]) Clarke, *Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft,* t. XI.

que nous examinerons plus loin. Mais l'électrolyse permettant de doser très exactement certains métaux, il y aura souvent avantage à combiner cette méthode avec les méthodes ordinaires.

Comme les divers sels métalliques exigent pour leur formation des quantités de chaleur différentes; que, connaissant ces quantités, on peut calculer la force électromotrice minima à partir de laquelle la décomposition est possible, il semble que, si l'on range les métaux en une série, dans laquelle le premier terme sera le métal dont le sel exige pour sa décomposition la moindre énergie et le dernier celui qui en exige le plus, si l'on fait agir sur la solution complexe un courant, dont la force électromotrice puisse être progressivement augmentée, le premier métal de la liste se déposera d'abord, puis les autres seront successivement mis en liberté dès que la force électromotrice aura atteint la valeur minima nécessaire à la décomposition de leur sel. Dans la série ainsi formée, chaque métal est dit *électronégatif* par rapport à ceux qui le suivent et *électropositif* par rapport à ceux qui le précèdent.

Pratiquement, il n'en est pas ainsi à cause des réactions secondaires qui accompagnent en général l'électrolyse, de sorte que le plus souvent la séparation n'est pas parfaite; mais elle est d'autant mieux réalisée qu'on se rapproche davantage des conditions suivantes :

1° Que le bain est moins riche en métal électropositif. C'est ainsi, par exemple, d'après Becquerel, que, si l'on soumet à l'action d'un courant constant, provenant d'une pile de 5 à 6 éléments de force ordinaire, un mélange de 1 équivalent de nitrate d'argent et de 2, 4, 8, 16, 32, 64 équivalents de nitrate de cuivre dans 100 équivalents d'eau distillée, le nitrate de cuivre ne commence à être décomposé que lorsqu'il s'en trouve dans la solution un peu plus de 60 équivalents pour 1 équivalent de nitrate d'argent.

2° Que le métal à séparer est plus électronégatif par rapport à ceux qui doivent rester en solution, c'est-à-dire que la différence de leurs chaleurs de formation est plus grande.

3° Que l'intensité du courant est plus faible; car, dans le cas contraire, le dépôt étant rapide, les métaux électropositifs qui tendent à se séparer n'ont pas le temps de se redissoudre.

4° Enfin que le nombre des métaux de la solution est moins élevé.

Nous terminerons ce résumé des recherches faites sur l'analyse électrolytique en indiquant comment on peut analyser par cette méthode les principaux alliages, c'est-à-dire les laitons, les bronzes et le maillechort.

Analyse des laitons. — Les laitons peuvent renfermer, à côté du cuivre et du zinc, de petites quantités de plomb et de fer. L'alliage est d'abord dissous dans l'acide azotique; on chasse par la chaleur la majeure partie de l'acide et l'on place cette dissolution dans l'appareil à dosages précédemment décrit. Si l'on veut opérer rapidement, il est bon de maintenir le tout à une température voisine de 70°.

En employant un seul élément Bunsen, le cuivre se dépose sur le cône formant électrode négative, et le plomb sur la capsule à l'état de bioxyde. Lorsque la décomposition est complète, on siphonne le liquide et on lave à l'eau chaude sans interrompre le courant; on retire le cône, on le sèche et on le pèse.

On dissout ensuite le cuivre qui s'est déposé sur le creuset intérieur, on lave ce dernier à l'eau distillée, puis on le plonge de nouveau dans la dissolution et l'on intervertit les pôles de manière que le creuset intérieur devienne le pôle positif. On lave encore sans interrompre le courant, on sèche à l'étuve et l'on pèse; du poids de bioxyde de plomb on déduit le poids de plomb.

La liqueur étant fortement acidulée, le fer et le zinc sont restés en solution; on précipite le fer par l'ammoniaque pour le doser par le procédé ordinaire, et le liquide clair ne renferme plus que de l'azotate de zinc. On l'évapore à sec et on le chauffe avec de l'acide sulfurique de façon à le transformer en sulfate; on amène le liquide à n'être que faiblement acide par addition d'ammoniaque, puis on effectue la décomposition avec 2 éléments Bunsen, comme nous l'avons indiqué précédemment.

Analyse des bronzes. — L'alliage est d'abord traité par l'acide azotique, l'étain se transforme en acide métastannique et est dosé par le procédé ordinaire; on filtre, et le liquide clair est traité comme pour l'analyse d'un laiton.

Analyse du maillechort. — On prépare une dissolution nitrique de l'alliage et l'on y dose le cuivre en opérant comme précédemment. Puis le liquide clair est fortement concentré, additionné d'acide chlorhydrique et évaporé à siccité, de façon à transformer les nitrates en chlorures. On reprend par l'eau acidulée et, dans la liqueur, on effectue le dosage du zinc par l'hydrogène sulfuré.

Le liquide clair est transformé en sulfate que l'on acidule légèrement, et l'on en extrait le nickel au moyen du courant fourni par 2 éléments Bunsen.

CHAPITRE II.

GALVANOPLASTIE.

Sous le nom de *galvanoplastie* on désigne l'ensemble des opérations qui ont pour but l'extraction, par voie électrolytique, d'un métal d'une de ses dissolutions salines, soit pour en recouvrir un objet d'une couche mince et adhérente, soit pour reproduire cet objet lui-même avec ses creux et ses reliefs.

La galvanoplastie a été inventée en 1837 par Spencer, en Angleterre, et deux ans plus tard par Jacobi, en Russie : il semble, en effet, que ce dernier n'a pas eu connaissance des travaux du savant anglais et qu'ils ont été conduits chacun de leur côté à la découverte de la galvanoplastie. Tous deux ont reconnu que, pour obtenir un dépôt de cuivre parfaitement homogène, il faut employer une solution saturée de sulfate de cuivre, qu'à mesure que la concentration diminue le cuivre déposé se trouve mélangé avec une quantité de plus en plus grande de sous-oxyde qui le rend cassant; mais Jacobi seul a indiqué l'emploi, comme électrode positive, d'une lame du métal même que l'on veut déposer, afin de conserver au bain une concentration constante et d'obtenir ainsi un dépôt entièrement homogène. C'est encore à Jacobi que l'on doit la découverte des propriétés de la plombagine; cette substance permet de rendre conducteurs des objets qui ne le sont pas par eux-mêmes.

L'art de la galvanoplastie comprend deux branches distinctes : la *galvanoplastie* proprement dite et l'*électrochimie*. La galvanoplastie consiste à produire un dépôt homogène d'une certaine épaisseur, mais non adhérent aux objets sur lesquels il se moule exactement; l'électrochimie, à produire un dépôt adhérent et suffisamment mince pour ne pas masquer les contours de l'objet primitif. Nous nous occuperons successivement de ces deux branches d'industrie.

I. — GALVANOPLASTIE.

Appareils employés. — Les appareils employés, tant en galvanoplastie qu'en électrochimie, pour produire le dépôt métallique sont de deux sortes.

Dans les uns, le bain métallique et l'appareil générateur du courant sont confondus; le dépôt s'effectue à l'intérieur de la pile.

Dans les autres, le générateur et le bain métallique sont tout à fait indépendants; ils sont reliés l'un à l'autre par des fils conducteurs.

Les appareils de la première espèce portent le nom d'*appareils simples;* ceux de la seconde, celui d'*appareils composés;* ces derniers sont de beaucoup les plus employés.

Le principal inconvénient de l'appareil simple, c'est qu'il ne permet pas de régler à volonté l'intensité du courant, et souvent il est indispensable de pouvoir modifier cette intensité pour produire certains dépôts dans de bonnes conditions.

L'appareil simple n'est guère employé qu'à la précipitation du cuivre de son sulfate. Il se compose, dans ce cas, d'une auge en bois rendue imperméable par de la gutta-percha; ce vase contient le sulfate de cuivre, dont la dissolution est maintenue constamment à saturation au moyen de cristaux de sulfate de cuivre renfermés dans des sacs de toile. Dans cette auge se trouvent d'abord l'objet à recouvrir, rendu conducteur s'il ne l'est pas par lui-même, puis un vase poreux; ce dernier renferme de l'acide sulfurique étendu et une lame de zinc qu'on relie à l'objet au moyen d'un fil conducteur.

Cette disposition constitue, en définitive, une pile de Daniell, dont les deux électrodes sont réunies par un conducteur très court. L'objet à recouvrir en est l'électrode positive, et l'on y utilise le courant intérieur.

Les appareils ordinaires se composent d'une cuve imperméable quelconque, généralement en bois recouvert d'une couche de gutta-percha; sur la cuve sont disposées deux tiges métalliques isolées : l'une d'elles est reliée à la borne positive du générateur d'électricité, elle porte l'anode, qui est le plus souvent formée du métal qu'il s'agit de déposer, et constitue alors une anode soluble; l'autre est réunie à la borne négative, c'est à elle que sont fixés les objets à recouvrir. La source électrique peut être soit une pile, soit une machine magnéto- ou dynamo-électrique; mais, dans les grandes installations ce sont toujours des machines dynamo-électriques.

Préparation des moules. — La première opération qu'exige la reproduction d'un objet par galvanoplastie est la préparation du moule. Les moules sont presque exclusivement obtenus maintenant au moyen de la gutta-percha pour les pièces métalliques, et de la gélatine pour les pièces

en plâtre ou en cire. Toutes les fois que la chose est possible, on doit préférer la gutta-percha à la gélatine, parce qu'elle est inattaquable aussi bien dans les bains acides que dans les bains alcalins. La gélatine possède la propriété de se gonfler dans l'eau et de se contracter dans l'alcool; c'est cette raison qui la fait quelquefois employer pour obtenir des objets agrandis ou réduits sans déformation.

Ces deux substances ne conduisant pas l'électricité, les moules doivent être rendus conducteurs; on y parvient, soit en les frottant jusqu'à leur donner un noir brillant avec une brosse imprégnée de plombagine, soit en les trempant dans une dissolution d'azotate d'argent que l'on transforme ensuite en sulfure d'argent bon conducteur par exposition du moule à l'action de l'hydrogène sulfuré.

Le moule ainsi préparé est réuni au pôle négatif du générateur électrique et plongé dans la dissolution métallique; on maintient le courant jusqu'à ce que le dépôt ait une épaisseur, et par suite une résistance suffisantes.

Doublage des pièces. — Un des directeurs de la maison Christofle, M. Bouilhet, a eu l'idée de donner de la solidité à des pièces galvaniques d'une épaisseur assez faible, en les doublant de laiton; dans ce but, dès qu'on a obtenu un dépôt assez épais pour qu'il puisse se séparer du moule sans déformation, on place à sa surface extérieure des fils de laiton, puis on fait fondre cet alliage au chalumeau, à une température inférieure à celle de fusion du cuivre; le laiton se soude intimement au métal, et l'on obtient des objets très solides et très malléables qui peuvent se travailler comme le cuivre fondu.

Galvanoplastie ronde bosse. — Lorsque les objets à reproduire ont une forme telle que le moule ne puisse pas en être séparé sans déchirure, ou bien on divise le moule en plusieurs parties et l'on soude ensuite les pièces partielles ainsi obtenues, ou bien on fait ce que l'on appelle de la *galvanoplastie en ronde bosse.* On rend conductrices les différentes parties du moule et on les réunit entre elles de manière à former une cavité représentant exactement la pièce à reproduire, mais ce moule ne peut être utilisé sans qu'on donne à l'anode une forme et une position particulières; si on le place dans le bain, on n'obtient qu'un dépôt très inégal, même lorsque l'anode plonge dans la cavité. Il est nécessaire, pour produire un dépôt régulier, que tous les points du moule soient sensiblement à la même

distance de l'électrode positive. M. Lenoir a proposé d'employer pour cette électrode une anode insoluble formée par une carcasse de fils de platine enchevêtrés de façon à reproduire grossièrement, mais avec des dimensions un peu plus petites, le relief de la pièce donnée; le dépôt a lieu régulièrement, mais le prix élevé du platine en limite forcément l'emploi, et la galvanoplastie en ronde bosse n'est devenue une opération réellement pratique et industrielle que depuis que M. Planté a proposé de remplacer le platine par le plomb.

On peut communiquer à ces reproductions galvanoplastiques la patine des bronzes anciens, comme on le fait sur les objets d'art en bronze; il suffit d'y déposer des couches très minces d'oxydes ou de sulfures obtenus au moyen d'acides, d'alcalis ou de sulfures, et l'on obtient ainsi des tons qui peuvent varier depuis le vert-de-gris très clair jusqu'au vert antique, et depuis le rouge très clair jusqu'au rouge foncé.

C'est par les procédés galvanoplastiques que le South Kensington Museum de Londres et le Musée artistique et industriel de Vienne ont fait reproduire les chefs-d'œuvre originaux les plus remarquables des musées d'Europe. C'est aussi en cuivre galvanoplastique qu'ont été faites, par la maison Christofle, les statues de 6^{m} de hauteur représentant la Musique, la Poésie, etc., qui ornent le nouvel Opéra.

Le travail le plus important de ce genre est la reproduction des bas-reliefs de la colonne Trajane et de l'arc de triomphe de Constantin, faite par la maison Oudry pour le Musée gallo-romain de Saint-Germain en Laye. Les six cents bas-reliefs de la colonne Trajane ont été moulés en plâtre, à Rome, sur la colonne de marbre, qui a 50^{m} de hauteur; ils ont été ramenés à Paris, à l'usine d'Auteuil, pour y recevoir une couche de cuivre galvanoplastique. L'ensemble représente une surface de plus de 600^{mq}.

Électrotypie. — Une des branches les plus importantes de la galvanoplastie proprement dite est l'électrotypie, qui a pour but la reproduction par voie électrique des compositions typographiques et des gravures. Ces reproductions, qui sont tout à fait semblables à l'original, portent le nom de *clichés,* et c'est au moyen de ces clichés que l'on imprime aujourd'hui les billets de banque, les timbres-poste et les cartes à jouer.

Voici comment s'obtiennent ces clichés : si la planche gravée est en cuivre, on l'expose à l'action des vapeurs d'iode; il se forme de l'iodure de cuivre qui empêchera le dépôt métallique d'adhérer à sa surface. La planche est ensuite plongée dans un bain de cuivre, et l'on a ainsi un moule en

relief dont on se servira pour obtenir de la même manière la reproduction de l'original. Lorsque la planche est en bois, on commence par en prendre un moule avec un mélange de cire et de térébenthine; ce moule est plombaginé et mis au bain métallique avec un courant faible d'abord, dont on augmente ensuite l'intensité. On obtient ainsi une coquille à laquelle on donne de la solidité en coulant à sa face postérieure un alliage d'antimoine, de plomb et d'étain, analogue à celui des caractères d'imprimerie.

Lorsque ces clichés doivent servir à tirer un grand nombre d'épreuves, on leur communique une plus grande résistance à l'usure en les aciérant. On produit ce dépôt de fer en plongeant le cliché dans une dissolution aqueuse de chlorhydrate d'ammoniaque au dixième et en prenant pour anode une plaque de fer. Sous l'influence du courant, il se forme du chlorure double de fer et d'ammoniaque, qui est ensuite décomposé et vient se déposer à la cathode constituée par le cliché.

L'électricité permet non seulement de reproduire des planches gravées, mais encore de faire la gravure elle-même et de supprimer, par suite, l'emploi de l'acide azotique dont les vapeurs sont si nuisibles à la santé des ouvriers.

La plaque de cuivre ou d'acier que l'on veut graver en taille-douce est recouverte d'un vernis sur lequel on trace le dessin en mettant à nu la surface du métal, comme on le ferait si l'on voulait graver à l'eau-forte, puis la planche ainsi préparée est plongée dans un bain de sulfate de cuivre dont elle forme l'anode soluble. Aux points où le vernis a été enlevé, le métal se dissout et l'on obtient ainsi une gravure d'une grande régularité.

II. — ÉLECTROCHIMIE.

Le dépôt en couche mince et adhérente d'un métal à la surface d'un autre a pour but soit de préserver le premier d'une altération, soit simplement de lui donner un autre aspect. Le plus souvent, ce dépôt est obtenu par voie électrique, mais il est nécessaire d'employer des précautions particulières si l'on veut que le nouveau métal adhère fortement au premier.

D'une manière générale, quel que soit le procédé suivi pour obtenir le dépôt, il y aura adhérence entre les deux métaux s'ils peuvent former ensemble un alliage, ce qui se produira si l'un d'eux est à l'état liquide. Cela a lieu dans l'étamage et le zincage du fer, ces deux opérations s'effectuant par simple immersion du fer bien décapé dans des bains d'étain ou de zinc fondus; de même encore dans la dorure au mercure : l'amalgame

d'or liquide dissout une petite quantité du métal à recouvrir, il en résulte un amalgame d'or et de ce métal et, après volatilisation du mercure, les deux métaux restent alliés l'un à l'autre. Mais lorsque le métal est mis en liberté par le courant, il est à l'état solide et, dans ce cas, la formation d'un alliage devient impossible. Il est alors nécessaire que le dépôt se produise très lentement, de façon qu'il soit très légèrement cristallin; les cristaux, en s'enchevêtrant les uns les autres et avec les irrégularités de surface du corps à recouvrir, produisent l'adhérence des deux métaux.

Aujourd'hui, on est arrivé à déposer, au moyen du courant électrique, presque tous les métaux et même des oxydes métalliques. Ceux qu'on dépose le plus couramment sont : l'or, l'argent, le nickel et le cuivre. C'est de ceux-là que nous nous occuperons d'abord et plus particulièrement ; nous ne dirons que quelques mots des procédés qui permettent d'obtenir les autres.

Dorure. — C'est en 1840 que M. de la Rive, le premier, est parvenu à dorer le cuivre ou le laiton en décomposant par le courant une solution de chlorure d'or; mais, comme il le reconnaît lui-même, son procédé était encore loin de donner de très bons résultats. L'or déposé n'était pas adhérent, et cela tenait en grande partie à ce que le cuivre était constamment attaqué par l'acide du bain. Le problème de la dorure était en partie résolu, il ne restait plus qu'à trouver une dissolution d'or qui n'attaquât pas le cuivre.

Ce sont MM. Henri et Georges Elkington qui, à la fin de l'année 1840, ont indiqué l'emploi d'une solution de cyanure double d'or et de potassium comme préférable à la dissolution neutre de chlorure d'or ; de même que celles de M. de la Rive, leurs expériences ont été faites au moyen d'un appareil simple.

Plusieurs mois après, M. de Ruolz, en France, indiquait l'emploi de plusieurs dissolutions donnant des résultats analogues au cyanure double d'or et de potassium; il étendait son procédé à l'application de l'argent et du platine et utilisait dans ce but un appareil composé, qui, comme nous l'avons dit plus haut, présente de grands avantages sur l'appareil simple.

Sans vouloir parler des différents perfectionnements qui ont été apportés dans l'art de la dorure, nous indiquerons simplement, dans ce qui va suivre, comment elle se pratique aujourd'hui.

La dorure peut être effectuée soit à froid, soit à chaud; on dore généralement à froid les grandes pièces, à chaud les petits objets.

Lorsqu'on opère à froid, les bains conservent facilement leur concentration constante, si l'on emploie une anode soluble en or; ils peuvent ainsi servir très longtemps. A chaud, c'est-à-dire vers 70° ou 80°, l'opération marche plus vite, mais on est obligé d'ajouter de temps en temps du cyanure de potassium au bain, parce qu'une certaine quantité de cyanogène se dégage pendant le passage du courant.

Avant de dorer une pièce métallique, on lui fait subir quatre opérations successives :

1° *Dégraissage,* par immersion dans une solution bouillante de potasse au dixième, suivi d'un lavage à l'eau chaude;

2° *Dérochage,* dans une solution d'acide sulfurique au dixième, et lavage à l'eau froide;

3° *Décapage,* dans un bain formé d'un mélange d'acide azotique, d'acide sulfurique et de sel marin, suivi d'un rinçage à l'eau;

4° *Amalgamation,* par immersion de quelques instants dans une solution au centième de sulfate mercurique renfermant une quantité d'acide sulfurique libre suffisante pour qu'elle soit parfaitement limpide; l'opération est suivie d'un dernier lavage à l'eau. L'amalgamation a pour but de permettre la formation d'un alliage, ce qui donnera, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, une plus grande adhérence au dépôt.

D'après M. Roseleur, voici quelle est la composition des bains d'or :

Pour la dorure à froid, on dissout dans l'eau régale 100^{gr} d'or vierge, et la dissolution de chlorure obtenue est étendue d'eau jusqu'à ce qu'elle occupe un volume de 2^{lit}. Puis on fait une dissolution de 200^{gr} de cyanure de potassium dans 8^{lit} d'eau, on les mélange et l'on maintient le tout en ébullition pendant une demi-heure.

Pour la dorure à chaud, on dissout 600^{gr} de phosphate de soude cristallisé dans 8^{lit} d'eau, puis on y ajoute 1^{lit} d'une dissolution de chlorure d'or à 10^{gr} d'or par litre, et enfin 100^{gr} de bisulfite de soude et 10^{gr} de cyanure de potassium dissous dans 1^{lit} d'eau.

La pièce, préparée comme il a été dit, est mise au bain; pour obtenir un bon dépôt, il faut employer un courant de faible force électromotrice et remuer continuellement les objets pendant l'opération.

Pour donner au dépôt le ton de l'or rouge ou de l'or vert, il suffit d'ajouter à la dissolution soit une dissolution de cuivre, soit une dissolution d'argent. Ainsi, par exemple, si l'on veut obtenir un dépôt d'or rouge, on fera d'abord passer le courant dans une dissolution d'or en prenant pour anode une lame de cuivre; on observera la couleur du

dépôt, et lorsqu'il aura la teinte voulue on plongera l'objet dans le bain en remplaçant l'anode de cuivre par une anode d'or rouge; on obtient de même l'or vert en employant l'argent au lieu du cuivre.

Argenture. — L'argenture galvanique constitue une industrie très importante. La maison de MM. Christofle et Cie, de Paris, dépose à elle seule annuellement plus de 6000^{kg} d'argent. Si l'on évalue à une moyenne de 3^{gr} le poids d'argent déposé par décimètre carré, on trouve que cet argent recouvrirait chaque année une surface de plus de 2 hectares. D'après M. Bouilhet, la quantité d'argent déposé annuellement par électrolyse représente une valeur d'environ 25 millions de francs.

La majeure partie de cet argent est utilisée à la fabrication de l'orfèvrerie de table; les pièces que l'on recouvre ainsi sont fabriquées soit en maillechort, soit en alfénide (alliage de cuivre, zinc et nickel, renfermant seulement 12 pour 100 de ce dernier), soit en différents alliages blancs dont la composition varie d'une maison à l'autre.

L'argenture d'un objet comprend les mêmes opérations successives que la dorure.

La préparation de la surface métallique se fait absolument comme pour la dorure, et il est bon, si l'objet à recouvrir n'est pas en cuivre, de commencer par y déposer une couche de ce métal.

Bien des formules ont été proposées pour la composition des bains d'argent, mais les seules solutions qui donnent toujours de bons résultats sont les solutions alcalines de cyanure double d'argent et de potassium.

M. Roseleur indique pour la préparation du bain d'argent le procédé suivant : on délaye 250^{gr} de cyanure d'argent parfaitement pur dans 10^{lit} d'eau, puis on fait dissoudre dans le même liquide 500^{gr} de cyanure de potassium aussi pur que possible. Il est nécessaire que ce bain ait la concentration indiquée, car s'il est plus étendu le dépôt métallique prend une teinte grisâtre; pour maintenir cette concentration constante pendant l'électrolyse, on emploiera donc toujours une anode soluble en argent pur.

La pièce, préparée comme il a été indiqué, est mise dans le bain, qui doit être agité d'une manière continue. L'opération dure de trois à quatre heures; la force électromotrice du courant peut être un peu plus forte que pour la dorure, et l'intensité environ cinq fois plus grande.

A leur sortie du bain, les objets sont plongés dans une solution étendue de cyanure de potassium, lavés à l'eau bouillante et séchés dans la sciure de bois. Il ne reste plus alors qu'à leur donner le fini, opération qui a

pour but soit de les polir, soit de leur faire prendre un ton mat ou encore le ton du vieil argent, appelé à tort *argent oxydé*.

Nickelage. — Le nickelage se pratique de la manière suivante.

La pièce à nickeler est d'abord soigneusement polie lorsqu'on veut obtenir une belle surface métallique.

Le dégraissage s'effectue par immersion dans une solution bouillante de soude caustique, toutes les fois que l'objet n'est pas attaquable par ce liquide; pour cette raison, l'étain et le métal anglais sont dégraissés à la benzine. Après dégraissage, on lave à l'eau bouillante, puis on frotte l'objet avec une brosse et de la pierre ponce réduite en poudre impalpable et on lave de nouveau à l'eau.

L'objet est ensuite décapé au moyen d'un bain d'acide nitrique au dixième s'il est en cuivre ou en laiton, au moyen d'acide sulfurique étendu s'il est en fer ou en acier.

Il est à remarquer ici que le fer, l'acier et la fonte peuvent être nickelés directement comme le cuivre et ses alliages, tandis que la dorure et l'argenture directes y sont impossibles; quant aux métaux tels que le zinc, qui sont attaqués par les solutions de nickel, on commence par y déposer du cuivre.

On a proposé un grand nombre de formules pour la composition des bains de nickel, et plusieurs d'entre elles donnent de bons résultats; en voici deux :

M. Gaiffe conseille d'employer une solution au dixième de sulfate double de nickel et d'ammoniaque.

M. Roseleur prend une solution de 400^{gr} de sulfate double de nickel et d'ammoniaque et de 300^{gr} de carbonate d'ammoniaque dans 10^{lit} d'eau.

Pour être bien réussi, le nickelage est une des opérations électrolytiques qui demandent le plus de soins.

Le bain doit marquer entre 10° et 18° à l'aréomètre de Baumé : avec une concentration inférieure à 10°, le dépôt ne s'effectue que lentement; au-dessus de 18°, il se produit trop rapidement et des cristaux de sels de nickel apparaissent sur les anodes.

Le bain doit être presque neutre, plutôt légèrement acide si l'on veut que le nickel ait une belle couleur blanche; s'il est trop acide, le dépôt n'est plus adhérent, il se laisse séparer sous forme de petites écailles; s'il est trop alcalin, le nickel prend un ton jaune désagréable à l'œil. Pour ces raisons, il est nécessaire de surveiller constamment la composition des bains.

Les anodes employées peuvent être soit des anodes solubles formées de plaques de nickel pur d'une constitution physique aussi homogène que possible, soit des anodes insolubles en platine ou en charbon. Jusqu'à présent on n'a pas encore fabriqué de charbons artificiels qui ne se désagrègent pas au bout d'un temps plus ou moins long, de sorte que les anodes insolubles sont le plus souvent en platine.

A priori, il semble que le prix élevé de ce métal en même temps que la dépense d'énergie plus considérable nécessitée par l'emploi d'une anode insoluble devraient lui faire préférer l'usage d'une anode soluble en nickel pur; mais, ainsi que nous allons le voir, cette considération n'est pas seule à intervenir dans le choix de l'anode, car la variation de composition du bain, que nous avons dit devoir être maintenue constante pendant toute l'opération, dépend de la nature de l'anode.

Lorsque l'anode est insoluble, le bain s'appauvrit en nickel et, par suite, s'enrichit en acide : le dépôt manque d'adhérence, il faut y ajouter du carbonate de nickel. Si l'anode est soluble, de l'ammoniaque devient libre au pôle négatif et donne lieu à un précipité d'oxyde de nickel: on y remédie en ajoutant de l'acide citrique.

On ne peut éviter ces additions de carbonate de nickel ou d'acide citrique qu'en empêchant le bain de devenir acide ou alcalin, et il est évident qu'on atteindra ce but en employant une anode en partie soluble, en partie insoluble; car alors l'acide et la base, mis simultanément en liberté, pourront se recombiner de façon à ramener la neutralité du bain s'ils sont en proportions convenables. L'expérience montre que, pour que cette condition soit réalisée, il faut prendre une anode soluble pour deux insolubles.

Les objets sont abandonnés dans le bain pendant un temps qui varie avec l'énergie de la source électrique et l'épaisseur voulue du dépôt. Le plus souvent, en raison de la dureté du nickel, on se contente d'une couche de $\frac{1}{40}$ de millimètre, ce qui correspond environ à 2^{gr} par décimètre carré.

A leur sortie du bain, ces pièces sont lavées à l'eau froide, séchées dans de la sciure chaude et polies au moyen du rouge d'Angleterre.

Cuivrage. — Le cuivre n'est guère déposé qu'à la surface du fer, de la fonte et de l'acier, soit pour servir d'intermédiaire dans la dorure et l'argenture, soit pour rester apparent et préserver alors des objets, tels que les statues, les fontaines, les candélabres, de l'action des agents atmosphériques.

Pour le cuivrage intermédiaire, la surface de l'objet, s'il est métallique, est d'abord préparée comme il a été indiqué dans les opérations précédentes et le bain employé est formé par dissolution de 1 partie de cyanure de cuivre dans 100 parties d'une solution au dixième de cyanure de potassium. On emploie une électrode soluble et l'on opère à chaud de préférence.

Quand on veut cuivrer des pièces métalliques destinées à être exposées à l'action des agents atmosphériques et qui doivent, pour y bien résister, être recouvertes d'une couche métallique assez épaisse, on ne peut songer à utiliser le cuivrage en liqueur alcaline au moyen du cyanure double de potassium, parce qu'il est trop coûteux, et l'on emploie alors l'un des trois procédés qui suivent et que nous allons décrire rapidement.

Procédé Oudry. — C'est le premier procédé connu de cuivrage industriel. La fonte est d'abord recouverte d'un vernis isolant, inattaquable aux acides et constitué par un mélange de minium, de résine et de plombagine. Ce vernis est rendu conducteur par de la plombagine en poudre impalpable.

La pièce ainsi préparée est mise dans un bain de sulfate de cuivre saturé, renfermant un dixième d'acide sulfurique libre.

On donne au dépôt l'épaisseur que l'on juge convenable; mais, pour posséder une certaine solidité, il doit avoir au moins 1^{mm}. La grande épaisseur de ce dépôt, à laquelle s'ajoute celle de la couche isolante, empêche de reproduire par ce procédé les finesses de détail : c'est là son principal inconvénient; mais ce dernier devient beaucoup moindre lorsqu'il s'agit de pièces peu ouvragées et de grandes dimensions. C'est par ce procédé que sont cuivrés les candélabres de la Ville de Paris.

Procédé Weil. — Le fer et la fonte sont cuivrés sans intermédiaire par ce procédé. La liqueur employée est fortement alcaline : elle est formée de sulfate de cuivre, de tartrate de soude et de soude caustique. Ce bain ayant la propriété de dissoudre l'oxyde de fer, le décapage s'effectue en même temps que le dépôt métallique.

L'opération se fait au moyen d'un appareil simple ; mais, au lieu d'entourer le zinc du vase poreux avec de l'acide sulfurique, on le fait plonger dans une dissolution de soude caustique ; un fil métallique réunit le zinc à l'objet et la concentration est maintenue constante par addition d'oxyde de cuivre.

Ce procédé présente, sur le précédent, l'avantage de conserver la finesse des détails.

Procédé Gauduin. — C'est le procédé employé au Val d'Osne, et qui donne de si beaux résultats.

La pièce est d'abord dégraissée à la soude, puis décapée au moyen d'acide sulfurique. On produit ensuite un premier dépôt dans un bain formé par une dissolution d'un sel double alcalino-cuivrique à acide organique. Celui qu'on emploie généralement est l'oxalate double de cuivre et d'ammoniaque; l'anode est en cuivre. Dès que l'objet est recouvert d'une couche d'épaisseur suffisante pour que le fer ne soit plus attaquable par l'acide sulfurique, on le sort du bain, on le lave et l'on achève le cuivrage dans un bain saturé de sulfate de cuivre renfermant un dixième d'acide sulfurique libre. Cette solution présente en effet, sur la première, de nombreux avantages dès que le fer se trouve protégé : elle est plus économique, l'électrolyse se produit avec un courant plus faible et le dépôt est en même temps plus rapide.

Platinage. — Le platinage se fait à chaud avec un courant électrique assez intense et au moyen d'un bain dont la composition a été donnée par M. Roseleur.

On dissout 20^{gr} de platine dans l'eau régale et l'on fait avec de l'eau 1^{lit} de solution ; on y ajoute 1^{lit} d'une solution au cinquième de phosphate d'ammoniaque, puis peu à peu, et en agitant, 1^{lit} d'une solution analogue de phosphate de soude. On porte à l'ébullition jusqu'à ce que le liquide ait pris une réaction franchement acide; la dissolution est alors incolore.

Dépôt de différents métaux. — Le plomb ne se dépose qu'assez difficilement : on peut employer une solution d'acétate de plomb avec anode de même métal.

Le zincage électrique peut être obtenu au moyen d'un bain alcalin formé de cyanure double de zinc et d'ammoniaque.

Le dépôt de fer se produit comme nous l'avons indiqué à propos de l'aciérage des clichés typographiques : c'est d'ailleurs la seule application industrielle du ferrage.

Plusieurs formules ont été proposées pour la composition des bains servant à l'étamage galvanique. Celle de M. Maistrasse paraît donner les meilleurs résultats :

On fait dissoudre 10^{gr} de chlorure d'étain et 30^{gr} de cyanure de potassium dans 100^{lit} d'une solution de soude caustique à 3° Baumé.

La couche d'étain déposée galvaniquement étant formée par de l'étain

pur offre une grande garantie au point de vue de la salubrité ; mais la facilité avec laquelle s'obtient l'étamage ordinaire empêche le procédé électrique de se propager.

Pour l'aluminium et le cobalt, on n'a encore fait que des essais dont les résultats ont été peu satisfaisants.

Les alliages peuvent aussi être obtenus par voie électrochimique, et l'on sait déposer par ce procédé le laiton, le bronze et le maillechort; nous avons dit plus haut comment on produisait l'or rouge et l'or vert.

Bain de laiton. — On fait dissoudre dans 25^{lit} d'eau chaude 3730^{gr} d'acétate de cuivre, 373^{gr} d'acétate de zinc et 3730^{gr} de potasse, puis on ajoute du cyanure de potassium jusqu'à redissolution du précipité d'abord formé; l'anode est en laiton.

Bain de bronze. — Faire dissoudre dans 5^{lit} d'eau : 15^{gr} de chlorure de cuivre, 12^{gr} de chlorure d'étain, 500^{gr} de carbonate de potasse et 50^{gr} de cyanure de potassium. L'anode est en bronze et l'on opère vers 30°.

Bain de maillechort. — On dissout 1^{kg} de carbonate d'ammoniaque et 1^{kg} de cyanure de potassium dans 10^{lit} d'eau ; on chauffe cette dissolution à 70° et l'on y fait passer un courant électrique en employant des électrodes de maillechort. Le bain ainsi préparé doit être employé avec un courant assez intense pour que le dépôt renferme les différents métaux dans les proportions mêmes où ils se trouvent dans le liquide électrolysé.

CHAPITRE III.

ÉLECTROMÉTALLURGIE.

I. — TRAITEMENT DES MINERAIS.

Le traitement des minerais par voie électrochimique peut avoir pour but soit l'extraction directe du métal, soit simplement l'enrichissement du minerai, dont le métal sera ultérieurement retiré par un procédé métallurgique purement chimique.

Les procédés électrométallurgiques pour l'extraction des métaux communs, tels que le zinc, le plomb, le cuivre, lorsque leurs minerais ne renferment pas de métaux précieux, paraissent jusqu'à présent plus onéreux que les procédés ordinaires; mais, dès que ceux-ci apparaissent, comme l'emploi de l'électricité permet de les en extraire presque complètement, ces procédés peuvent devenir avantageux, surtout lorsque des forces naturelles sont utilisables comme puissance motrice.

La première idée de l'extraction des métaux de leurs minerais au moyen du courant électrique est due à Becquerel. Les essais qu'il fit eurent pour but l'extraction de l'argent, du plomb et du cuivre. Voici rapidement quels sont les résultats qu'il a obtenus :

Supposons qu'il s'agisse d'un minerai d'argent : on le soumet d'abord à la chloruration, puis on dissout le chlorure formé dans une solution saturée de chlorure de sodium marquant 25° à l'aréomètre de Baumé.

La solution argentique est électrolysée soit au moyen d'un appareil simple, soit au moyen d'un appareil composé. L'appareil simple est constitué de la façon suivante : un tonneau en bois renferme la solution à électrolyser, des lames de cuivre ou de fer-blanc, puis un vase à parois perméables qui est une sorte de sac en toile à voile; celui-ci contient une lame de zinc ou de fer entourée d'une solution de chlorure de sodium. Les lames plongeant respectivement dans le chlorure de sodium et dans le chlorure d'argent dissous à la faveur du sel marin sont mises en communication métallique. L'eau salée réagit sur le métal oxydable et détermine la production d'un courant électrique de force électromotrice suffisante pour décomposer le chlorure d'argent.

Lorsque le minerai est une galène argentifère, on l'additionne de pyrite et de sel marin et l'on soumet le mélange au grillage : dans ces conditions, l'argent passe à l'état de chlorure et le plomb à l'état de sulfate; ces deux sels se dissolvent dans l'eau salée saturée et, par électrolyse de cette solution, il se dépose à la fois du plomb et de l'argent qu'on peut ultérieurement séparer par coupellation. Becquerel a, en outre, indiqué des procédés électrochimiques par l'emploi desquels il se dépose de l'argent presque pur dans les premiers temps de l'électrolyse, de telle sorte que la proportion de métal qui doit être coupellé se trouve notablement réduite.

Les minerais de plomb et de cuivre seraient traités d'une manière analogue après transformation préalable en sulfates.

Trois ans après ces premiers essais, Becquerel en fit d'autres ayant principalement pour but de réduire le volume de l'électrolyte. Le minerai était

d'abord soumis à un traitement chimique variant avec sa nature et avec la situation de l'usine par rapport aux centres industriels, puis la masse était simplement humectée de chlorure de sodium et soumise à l'électrolyse : l'argent se déposait. Ce procédé resta sans application jusqu'en 1868. A cette époque, il a été repris, paraît-il, par une Société industrielle de Californie. On plonge dans la masse humectée de chlorure de sodium une électrode négative en cuivre amalgamé et une électrode positive en charbon. La masse pâteuse est renfermée dans un vase auquel on imprime un mouvement de rotation continu, de façon à amener successivement ses différentes parties en contact avec les électrodes; la décomposition s'effectue sous l'influence simultanée du courant et du mercure de l'électrode négative. On obtiendrait ainsi, dit-on, de 80 à 87 pour 100 de l'argent renfermé dans le minerai.

En 1860, M. Scott, de San Francisco, parvint à décomposer directement le sulfure d'argent plongé dans le chlorure de sodium, sans lui avoir fait subir un grillage préalable; puis différents industriels, dont il serait trop long d'exposer les recherches, ont successivement perfectionné ces procédés. Parmi ces perfectionnements, ceux qui paraissent appelés à rendre quelques services dans l'extraction de l'argent reposent sur l'emploi simultané du mercure et de l'électricité; ce dernier agent ayant simplement pour but d'empêcher, dans l'amalgamation ordinaire, l'oxydation du mercure et la diminution de fluidité qui en résulte. L'oxyde de mercure est réduit par l'hydrogène provenant de l'électrolyse soit de l'eau, soit d'une solution de sulfate de soude, le mercure impur étant employé comme électrode négative. La première idée de ce perfectionnement est due à M. Crookes.

Depuis 1840, époque des recherches de Becquerel, jusqu'en 1870, aucun essai ne paraît avoir été tenté pour l'extraction électrolytique des métaux communs. Voici, par ordre chronologique, les principaux procédés qui ont été proposés depuis cette date. Nous nous dispenserons d'en parler longuement, à l'exception du procédé Marchese, parce que nous ne croyons pas qu'aucun d'entre eux ait été essayé en grand; mais ces expériences de laboratoire montreront tout le parti qu'on peut espérer tirer de l'électrolyse.

En 1871, Elkington proposa un procédé d'extraction du cuivre des mattes cuivreuses, en même temps que son procédé d'affinage du cuivre brut dont nous parlerons plus loin. Les mattes étaient, après fusion, coulées en plaques et employées comme anodes pour électrolyser un bain de sulfate de cuivre.

Les résidus des usines à sulfate de cuivre renfermant environ 5 pour 100 de cuivre mélangé à du nickel, de l'étain, du zinc et du fer, M. Keith a proposé d'en extraire le cuivre au moyen d'un appareil électrochimique simple constitué de la manière suivante : la solution cuivrique est placée dans de grands bassins où plonge une lame de cuivre, et au milieu de ce liquide on met un vase poreux en argile, contenant une solution étendue de sulfate de fer légèrement acide, et une lame de fer que l'on réunit au cuivre par un fil métallique. Lorsque l'appareil a fonctionné un certain temps, la solution de sulfate de fer se sature; on en enlève alors une partie que l'on remplace par de l'eau.

En 1878, M. Cobley a indiqué la méthode suivante pour extraire le cuivre de ses minerais, lorsque ceux-ci sont principalement formés de pyrites cuivreuses. Le minerai est grillé pour le transformer en un mélange de sulfate et d'oxyde aussi riche que possible en sulfate, puis on épuise la masse par de l'acide sulfurique étendu d'eau, de façon à faire passer l'oxyde à l'état de sulfate et à dissoudre ce sel. Le fer est précipité par addition de calcaire pulvérisé, et la solution cuivrique soumise à l'électrolyse. Il est bon de faire circuler le liquide sur de l'oxyde, de manière à maintenir au bain une concentration constante et, pour éviter la polarisation, M. Cobley propose d'injecter dans le bain le gaz riche en acide sulfureux provenant du grillage des minerais; mais ce perfectionnement ne paraît pas suffisant pour que la méthode puisse être utilisée pratiquement.

Différents procédés ont été indiqués pour l'extraction du zinc; je n'en citerai que deux.

Dans le procédé de M. Lambotte-Doucet, le minerai est d'abord transformé en oxyde par grillage, puis en chlorure neutre au moyen de l'acide chlorhydrique. On ajoute à cette solution du chlorure de chaux pour peroxyder le fer, puis de l'oxyde de zinc pour le précipiter. Le liquide ainsi purifié est soumis à l'électrolyse en employant une anode en graphite et une cathode en zinc laminé. Cette méthode n'a pas donné les résultats qu'on pouvait en attendre, parce que, pendant l'électrolyse, le chlore se portant à l'anode s'y transforme en acide chlorhydrique et, comme le dépôt électrique du zinc n'est possible qu'à la condition d'employer des liqueurs presque neutres, la décomposition s'arrête au bout de peu de temps.

Le procédé Létrange, très simple au point de vue théorique, semble assez difficile à réaliser pratiquement; il repose, en effet, sur la possibilité

de transformer la blende en sulfate de zinc par grillage. Le sulfate obtenu est soumis à l'électrolyse avec anodes en graphite, et l'on empêche le bain de s'acidifier en faisant circuler le liquide sur du minerai oxydé. Ce procédé a été mis à l'essai aux usines de Romilly et de Saint-Denis.

La même année, en 1881, MM. Blas et Miest prirent en Belgique un brevet pour l'extraction directe des métaux de leurs sulfures sans traitement chimique préalable. Ces minerais sont simplement agglomérés par l'action combinée de la chaleur et de la pression, puis utilisés comme anodes.

Voici comment les auteurs décrivent le principe de leur procédé, dans une brochure intitulée *Essai d'application de l'électrolyse à la métallurgie :*

« Si, disent-ils, on électrolyse une solution d'un sel dont l'acide attaque les sulfures naturels, en employant ceux-ci comme anodes, le métal du sulfure se dissout, tandis que le soufre reste déposé sur l'anode. C'est avec les nitrates que cette opération a lieu le plus facilement et, dans ce cas, sans formation de sulfate. Par exemple, le bain étant du nitrate de plomb, l'anode de la galène, la cathode une lame de plomb ou d'un autre métal insoluble dans le nitrate de plomb, voici les réactions qui se produisent :

$$PbO, AzO^5 = Pb + AzO^5 + O,$$
$$PbS + AzO^5 + O = PbO, AzO^5 + S.$$

» Sous l'action du courant, le plomb se porte sur la cathode et l'acide sur l'anode, où il attaque la galène et régénère le nitrate de plomb. On voit donc :

» 1° Que le bain reste constant et neutre et sert indéfiniment (à part les pertes inhérentes aux manipulations industrielles);

» 2° Que l'acide du sel échappe à l'action du courant, puisqu'il ne sort d'une combinaison que pour entrer dans une autre;

» 3° Que le soufre est séparé comme tel et peut être facilement extrait, problème resté insoluble jusqu'à cette époque;

» 4° Que le dégagement gazeux, source la plus grande de polarisation, est évité.

» Ces faits ont été vérifiés par nous dans un grand nombre d'expériences exécutées au laboratoire. »

Procédé Marchese. — Enfin, en 1883, M. Marchese, ingénieur génois, a réalisé le traitement électrolytique direct des mattes cuivreuses, déjà

tenté, mais sans succès, par Elkington. Il a mis pour cela en pratique l'idée de MM. Blas et Miest que nous venons d'exposer; mais c'est à lui que revient le mérite de l'avoir appliquée au traitement des mattes cuivreuses *d'une teneur quelconque en fer.*

Comme ce procédé est celui qui, jusqu'à ce jour, a donné les meilleurs résultats dans l'électrométallurgie, je ne crois pas inutile de l'exposer avec un peu plus de développements que les précédents, mais en me bornant toujours à la partie théorique, sans entrer dans le détail de l'installation industrielle.

Je commencerai par rappeler un certain nombre de faits qui ont été, pour la plupart, découverts par M. Marchese et qui sont indispensables pour comprendre le principe de la méthode.

Si l'on soumet à l'électrolyse, dans un voltamètre à électrodes de platine, une solution de sulfate de cuivre, on trouve que la force électromotrice minima au-dessous de laquelle la décomposition est impossible est de

$$\frac{28,2}{23} = 1^{\text{volt}},226.$$

Si l'on emploie un courant de force électromotrice supérieure, de 2 volts par exemple, la décomposition du sulfate de cuivre aura encore lieu, mais toute l'énergie électrique ne sera plus employée exclusivement à la précipitation du cuivre : une partie fournira le travail nécessaire à la décomposition de l'eau dans laquelle se trouve dissous le sulfate de cuivre. Cette décomposition s'effectue sous l'influence d'une force électromotrice minima de $1^{\text{volt}},5$.

Donc, théoriquement du moins, si, dans l'électrolyse dont nous venons de parler, on employait un courant capable de fournir une énergie supérieure aux $28^{\text{cal}},2$ nécessaires pour précipiter le cuivre et inférieure aux $34^{\text{cal}},5$ indispensables à la décomposition de l'eau, c'est-à-dire dont la force électromotrice soit comprise entre $1^{\text{volt}},226$ et $1^{\text{volt}},5$, on devrait obtenir du cuivre sans dégagement gazeux.

Pratiquement, il n'en est pas ainsi, parce que dans l'électrolyse il se produit, en même temps que la réaction principale, des réactions secondaires correspondant soit à une absorption, soit à un dégagement de chaleur, et qui viennent modifier la valeur théorique de la force électromotrice minima.

Le dégagement d'hydrogène dans l'électrolyse du sulfate de cuivre présente un grand inconvénient pour l'opération qu'on a en vue : il empêche

la formation d'un dépôt adhérent sur la cathode et le cuivre précipité à l'état pulvérulent se dissémine au fond des bacs à électrolyse.

Si l'on remplace dans le voltamètre à sulfate de cuivre les électrodes de platine par des électrodes en cuivre, on constate que le cuivre se dépose sur la cathode sous l'influence d'une force électromotrice qui n'est qu'une faible fraction d'un volt : il semble, dans ce cas, que l'énergie électrique soit simplement utilisée au transport du métal de l'anode à la cathode.

Produisons encore l'électrolyse du sulfate de cuivre en employant une cathode de cuivre et une anode de sulfure cuivrique aggloméré, obtenue en comprimant du sulfure provenant de la précipitation d'un sel de cuivre par l'hydrogène sulfuré. La décomposition s'effectue avec une force électromotrice inférieure à 1 volt et l'augmentation de poids de la cathode est rigoureusement égale à la diminution de poids de l'anode, qui se trouve finalement constituée par un mélange de soufre libre soluble dans le sulfure de carbone et de sulfure cuivrique inaltéré; quant à la solution de sulfate de cuivre, sa composition n'a pas varié.

Si l'on dispose une expérience analogue en remplaçant le sulfate de cuivre par l'azotate, les résultats sont encore les mêmes, la dissolution reste toujours inaltérée. Cette expérience semble prouver que les corps solides, et en particulier le sulfure de cuivre, sont susceptibles de décompositions électrolytiques; elle est en désaccord avec l'opinion généralement admise qui consiste à dire que les seules substances électrolysables sont les corps liquides. L'azotate de cuivre ne peut, en effet, donner un dépôt de métal avec une force électromotrice inférieure à 1 volt, et, en admettant même que la décomposition puisse commencer, il serait bien remarquable que, sous l'influence d'un agent d'oxydation aussi puissant que le mélange d'acide azotique et d'oxygène qui se produirait à l'anode, le soufre qu'on y retrouve restât absolument inattaqué, car l'analyse chimique ne permet pas de déceler la moindre trace d'acide sulfurique dans la dissolution azotique.

D'après ce qui précède, on voit qu'avec une force électromotrice relativement faible il serait facile d'obtenir du cuivre électrolytique pur, soit de son sulfate, soit de son sulfure, à la condition que ces substances ne soient pas mélangées de composés analogues renfermant d'autres métaux. Or, les produits métallurgiques les plus importants pour le cuivre sont les mattes cuivreuses qui ne sont pas constituées uniquement par des sulfures de cuivre, mais par ces corps mélangés avec des proportions considérables de sulfure de fer, dont on ne pourrait se débarrasser avant l'électrolyse

que par des méthodes assez compliquées et en tout cas fort coûteuses. L'extraction du cuivre de ces mattes par voie électrolytique ne peut donc être pratique qu'à la condition que l'on emploie pour anodes ces produits métallurgiques, tels qu'ils sortent du four de concentration.

Supposons maintenant que l'on soumette le sulfate de cuivre à l'électrolyse en prenant pour anode une plaque de sulfure de fer et pour cathode une lame de cuivre ou de platine; on constatera d'abord que du cuivre se dépose à la cathode avec une force électromotrice inférieure à 1 volt, et la solution cuivrique, au lieu de rester inaltérée comme dans le cas où l'anode est en sulfure cuivrique, se transforme en un mélange de sulfate ferrique basique, de sulfate ferreux et d'acide sulfurique libre, ne contenant plus de sulfate de cuivre, si le passage du courant a été suffisamment prolongé. Le dépôt conserve sa cohérence jusqu'à ce que la solution ne renferme plus que 1^{gr} de cuivre par litre de liquide; à partir de ce moment, le dépôt devient pulvérulent, perd sa belle couleur rouge, et l'hydrogène se dégage au pôle négatif.

En disposant en tension à la suite de ce premier voltamètre un second voltamètre toujours à sulfate de cuivre, mais à anode de cuivre, on s'aperçoit par des pesées successives que, tandis que l'augmentation de poids de la cathode dans un intervalle de temps donné se maintient à peu près constante pour le second, elle diminue assez rapidement pour le premier. Cette expérience nous montre d'abord que le courant produit dans le premier voltamètre un autre travail que la décomposition du sulfate de cuivre, puisque le poids de cuivre déposé donne pour l'intensité une valeur trop faible, et ensuite que la variation de composition du bain et de l'anode ne change pas d'une manière appréciable la conductibilité du voltamètre.

Si l'on veut se rendre parfaitement compte de la manière dont se produisent les sulfates ferrique et ferreux dans cette électrolyse, il suffit de modifier le voltamètre à anode de sulfure de fer en plaçant un diaphragme entre l'anode et la cathode.

En employant toujours un courant d'une force électromotrice égale à 1 volt au maximum, voici ce que l'on observe :

Dans la partie du voltamètre qui entoure l'anode, la dissolution ne renferme plus de sulfate de cuivre; elle est constituée uniquement par du sulfate ferrique basique et de l'acide sulfurique libre sans traces de sulfate ferreux; l'anode elle-même est modifiée comme dans les expériences précédentes, elle contient du soufre et du sulfure de fer inattaqué.

Dans le compartiment où se trouve la cathode, la dissolution s'appauvrit

de plus en plus, mais on n'y trouve à aucun moment de substances étrangères; quant à la cathode, elle se recouvre d'un dépôt de cuivre parfaitement brillant.

Si à la suite de ce voltamètre modifié on dispose encore en tension un voltamètre à anode en cuivre, les dépôts qui se produisent sur les deux cathodes resteront sensiblement égaux; par conséquent, l'emploi du diaphragme supprime le travail électrique complémentaire dont nous parlions précédemment. Si l'on remarque, de plus, qu'en ajoutant une petite quantité de sulfate ferrique dans le compartiment de la cathode les poids de cuivre déposé sur les deux cathodes cessent d'être égaux et que le sulfate ferreux apparaît immédiatement, on peut dire que le travail électrique complémentaire correspond à la transformation en sulfate ferreux du sulfate ferrique, lorsque celui-ci se trouve dans le voisinage de la cathode. L'addition de sulfate ferrique n'empêche pas le dépôt de cuivre d'être cohérent; mais, dès qu'il se trouve en trop faible quantité, l'hydrogène apparaît au pôle négatif et, comme conséquence, le cuivre se dépose pulvérulent.

Remplaçons, dans les deux compartiments du voltamètre, le sulfate de cuivre par du sulfate ferreux légèrement acidulé, il se dégage alors de l'hydrogène au pôle négatif; au pôle positif l'oxygène peroxyde le sulfate ferreux de la dissolution, ainsi que celui qui provient de l'attaque de l'anode; la décomposition de l'eau s'effectue ici avec une force électromotrice inférieure à 1 volt, parce que l'énergie qui manque pour la dissociation de l'eau est fournie par l'oxydation du sulfate ferreux.

Enfin, si, à la place de cette anode en sulfure de fer, on en prend une en sulfure de cuivre tout en conservant le même liquide, on observe la formation de sulfate de cuivre provenant de l'anode, la peroxydation d'une petite quantité de sulfate ferreux et encore un dégagement d'hydrogène au pôle négatif.

Ces différents faits étant connus, il est facile de comprendre en quoi consiste le procédé Marchese.

Les mattes cuivreuses sont des mélanges assez complexes de cuivre, sulfure cuivreux, sulfure cuivrique, sulfure ferreux et sulfure ferrique. Elles conduisent l'électricité.

On soumet les mattes à un grillage, de façon à transformer partiellement les sulfures en oxydes, et l'acide sulfureux résultant est utilisé à la préparation de l'acide sulfurique dans le cas où celui-ci ne peut être acheté à bas prix. Le produit du grillage est mis en contact avec de l'acide sulfurique et l'on obtient ainsi la solution électrolytique, tandis que le résidu de la

lixiviation servira à la préparation des anodes; on le fait fondre et on le coule dans des moules de dimensions convenables.

La proportion de matte à oxyder devra être calculée à l'avance, car le procédé ne peut être économique qu'à la condition que le fer de l'anode contribue à l'électrolyse de la solution cuivrique en abaissant la valeur de la force électromotrice minima susceptible de produire la décomposition. Le calcul est très simple : il repose sur ce que 2 équivalents de fer précipitent de son sulfate 3 équivalents de cuivre pour se transformer en sulfate ferrique.

La dissolution cuivrique n'a pas besoin d'être complètement saturée, il suffit qu'elle renferme 1 à 2 pour 100 de cuivre (dans la pratique, le chiffre est de 4 pour 100); elle doit être légèrement acide et peut contenir du sulfate de fer. Il est nécessaire de la faire circuler d'une manière continue entre les voltamètres et les bassins de lixiviation, de façon à lui conserver une teneur en cuivre sensiblement constante. Cette circulation a en même temps pour but de maintenir les sels ferriques et ferreux en proportions convenables pour empêcher le dégagement d'hydrogène et, par suite, un dépôt de cuivre à l'état pulvérulent; elle permet aussi d'enlever chaque jour une certaine quantité de la dissolution, que l'on remplace par de l'eau acidulée afin d'empêcher la cristallisation du sulfate ferreux. Ce liquide renferme encore une petite quantité de cuivre qu'on en extrait par un traitement spécial.

Sous l'influence du courant et en employant la matte pour anode, la dissolution de sulfate de cuivre subit les transformations que nous avons signalées plus haut : on y voit apparaître du sulfate ferrique basique, du sulfate ferreux et de l'acide sulfurique libre, en même temps que du cuivre cohérent se dépose à la cathode tant que le sulfate ferrique se trouve en quantité suffisante dans la solution.

Le sulfure de fer et le sulfure de cuivre ayant très sensiblement la même conductibilité électrique, on peut admettre que, dans l'anode, le courant se répartit également entre ces deux substances, et dès lors les choses se passent comme si une moitié du courant traversait un voltamètre à sulfate de cuivre et à anode de sulfure de cuivre, l'autre un voltamètre semblable mais à anode de sulfure de fer. Dans le premier, tout le cuivre perdu par l'anode se retrouve à la cathode et, par suite, le poids de cuivre déposé est proportionnel au nombre de coulombs qui traversent l'appareil. Dans le second, le courant n'est utilisé tout entier à la décomposition du sulfate de cuivre que dans les premiers moments de l'électrolyse, et peu à peu une

fraction de plus en plus grande, qui comprend tout le courant lorsque le sulfate de cuivre a disparu, travaille à la réduction des sels ferriques, de sorte que l'augmentation de poids de la cathode est proportionnelle à la moitié seulement du nombre de coulombs qui traversent ce voltamètre.

Donc, si l'anode est formée de parties égales de sulfure de fer et de sulfure de cuivre, le rendement en cuivre sera de 75 pour 100 de l'énergie employée. Ce rendement moyen augmentera ou diminuera en même temps que la proportion de sulfure de cuivre dans l'anode, sans pouvoir toutefois s'abaisser au-dessous de 50 pour 100, valeur minima obtenue dans l'électrolyse du sulfate de cuivre avec anode en sulfure de fer.

L'extraction du cuivre par voie électrolytique présente donc une simplicité très grande, si on la compare à l'extraction actuellement en usage qui nécessite trois fusions au moins : la fusion de concentration, la fusion pour cuivre noir et la fusion de raffinage, en même temps que des grillages très nombreux pour éliminer le soufre d'une manière complète.

Avec tous ces avantages, la Société électrométallurgique de Gênes espérait que, sous la direction de M. Marchese, l'application industrielle d'essais de laboratoire aussi bien conduits donnerait de bons résultats; malheureusement, il n'en a pas été ainsi. La Société a installé à grands frais une première usine à Casarza près Gênes, dans le voisinage de deux mines de cuivre donnant des minerais pauvres, qu'elle pensait traiter par ce procédé, puis une seconde à Pont-Saint-Martin, dans la vallée d'Aoste, et ces deux usines ont aujourd'hui abandonné, d'une manière momentanée au dire de M. Marchese, l'extraction électrolytique du cuivre des mattes cuivreuses. Elles emploient en ce moment leur installation au raffinage électrolytique du cuivre noir.

Voici quelles seraient les principales raisons de cet abandon. Tout d'abord, le procédé ne peut être avantageux qu'à la condition que la force motrice soit fournie par des chutes d'eau naturelles; or l'usine de Casarza est alimentée par un petit torrent, le Bargonasco, qui ne donne guère de l'eau que pendant huit mois de l'année : pendant quatre mois d'été il se trouve à sec; quant à celle de Pont-Saint-Martin, sa force motrice est fournie par la Lys, qui descend du mont Rose et ne donne aussi de l'eau que pendant huit mois : pendant quatre mois d'hiver ce petit torrent forme le prolongement d'un glacier.

Indépendamment de ces raisons qui tiennent à la mauvaise situation géographique des usines, s'en ajoutent deux autres inhérentes à la méthode :

Les anodes formées par coulage de la matte dans des moules de fonte sont très fragiles et se laissent difficilement séparer de leur moule sans rupture. On a essayé de remplacer les moules de fonte par des moules de sable, mais alors les anodes ont une surface très irrégulière ; on est obligé d'augmenter la distance des anodes et des cathodes, d'où augmentation de résistance des bains et, par suite, de force motrice.

Enfin le soufre qui provient de la dissociation de la matte reste à la surface de l'anode et empêche, au bout d'un certain temps, le passage du courant. Il faut donc brosser d'une manière presque continue ces anodes pour faire tomber le soufre ; et comme elles sont assez nombreuses, cela entraîne une main-d'œuvre considérable.

Les deux autres usines du continent qui avaient monté le procédé Marchese, celle de Stolberg dans la Prusse rhénane et celle de Bogolowsk dans l'Oural, l'ont également abandonné.

M. Marchese fait en ce moment des essais ayant pour but de surmonter les deux difficultés que nous venons de signaler, et il espère pouvoir reprendre bientôt, avec un complet succès cette fois, l'extraction électrolytique du cuivre des mattes cuivreuses.

Extraction des métaux alcalins et terreux. — Indépendamment des recherches qui ont été tentées pour l'extraction des métaux communs de leurs minerais, d'autres ont été faites aussi pour la préparation électrochimique des métaux alcalins, alcalino-terreux et terreux.

En 1883, M. Jablochkoff a fait breveter un procédé de préparation des métaux alcalins au moyen de leurs chlorures fondus.

Le sel est introduit dans un creuset en terre réfractaire qui peut être fermé au moyen d'un couvercle luté. Celui-ci porte une ouverture qui permet d'y introduire le chlorure solide et il est traversé par deux tubes en terre réfractaire, dont l'un aboutit à un récipient à sodium ordinaire, l'autre livre passage au chlore provenant de l'électrolyse. C'est dans ces deux tubes que se trouvent les électrodes, l'une en fer comme cathode, l'autre en charbon comme anode. Tout l'appareil est contenu dans un fourneau à réverbère.

M. Lossier a proposé l'extraction de l'aluminium des silicates d'alumine par la méthode suivante :

Le silicate est additionné d'un peu de chlorure de sodium et d'une quantité de chaux suffisante pour le rendre facilement fusible. Ce mélange est fondu dans un four à réverbère dont la sole est traversée par des barres de

fer réunies entre elles et formant cathode; l'anode est constituée par un morceau de charbon.

L'aluminium ainsi que les autres métaux se précipitent sur la sole à l'état d'alliage fondu, tandis que la silice se porte au pôle positif où, en s'accumulant sur le charbon, elle ne tarderait pas à empêcher le passage du courant. On est obligé, pour éviter cet inconvénient, d'épanouir l'anode en la faisant plonger dans un mélange de chlorure de calcium et de chlorure de sodium fondus et maintenus à la surface du bain; au lieu du dépôt de silice, on a alors un dégagement de chlore.

L'extraction de l'aluminium de l'alliage, ou son raffinage, s'effectue en l'employant comme anode dans un bain de chlorure double d'aluminium et de sodium fondu. Le courant doit avoir une très faible force électromotrice si l'on veut que l'aluminium seul soit transporté à la cathode.

Le procédé de M. Graetzel pour la préparation du magnésium et de l'aluminium repose sur l'emploi simultané de l'électrolyse et d'un gaz réducteur.

La cathode est un vase en acier fondu qui s'adapte exactement dans un second vase en porcelaine destiné à le protéger. Le vase métallique est muni d'un couvercle que traverse une cloche de porcelaine plongeant dans le liquide et à l'intérieur de laquelle se trouve l'anode en charbon; elle porte une ouverture qui laisse sortir le chlore produit à l'anode. Sur le couvercle se trouvent également deux ouvertures destinées à l'entrée et à la sortie du gaz réducteur; celui-ci a pour but d'empêcher le magnésium formé de s'oxyder au contact de l'oxygène. Pour éviter que le bain ne s'épuise peu à peu, on place sous la cloche qui contient l'anode des bâtons formés d'un mélange aggloméré de charbon et de magnésie ou d'alumine; le chlore qui se dégage réagit sur ce mélange pour donner un chlorure qui maintient au liquide une teneur à peu près constante en métal.

Les produits naturels que l'on peut traiter par ce procédé sont la carnallite et la tachydrite pour le magnésium, la cryolithe pour l'aluminium. Cette méthode paraît donner de bons résultats pour le magnésium; pour l'aluminium ils sont moins satisfaisants.

II. — AFFINAGE DES MÉTAUX.

L'affinage électrolytique des métaux présente deux avantages : il donne un métal d'une très grande pureté, et les métaux précieux tombent au fond du bain sous forme de poudres insolubles.

Les seuls métaux qui aient été raffinés industriellement par voie électrochimique sont le cuivre et le plomb ; encore ces procédés ne sont-ils avantageux, au point de vue financier, que lorsqu'il s'agit de séparer l'argent de ces métaux.

Pour le raffinage du cuivre argentifère par le procédé Elkington, on coule ce cuivre en plaques que l'on emploie pour anodes dans l'électrolyse d'un bain de sulfate de cuivre *pur*, mais *légèrement acidulé*. L'opération marche bien lorsque la solution marque 17° Baumé et que sa température est de 20° à 25°. Le cuivre se dépose sur la cathode formée par une plaque de cuivre pur de 1^{mm} ou 2^{mm} d'épaisseur.

Quant aux boues insolubles renfermant les métaux précieux, on les soumet à une fonte réductive après les avoir mélangées de litharge, et le produit de cette fusion est passé à la coupellation.

Cet affinage ne nécessite qu'une faible force électromotrice, $0^{volt},3$ en moyenne, mais il ne s'applique que difficilement aux cuivres bruts renfermant du fer ou du zinc.

Le raffinage du plomb argentifère s'effectue par le procédé Keith. Le plomb est fondu en plaques que l'on entoure chacune d'un sac de mousseline et qui sont utilisées comme anodes. Le liquide électrolytique est constitué par une dissolution de sulfate de plomb dans l'acétate de soude. Le dépôt de plomb à la cathode n'est exempt de métaux étrangers qu'à la condition que le métal brut ne renferme pas de métaux très oxydables, comme le fer ou le zinc.

C'est encore par un procédé analogue qu'on extrait l'étain des vieilles boîtes en fer-blanc; on les emploie comme anodes dans un bain de soude caustique.

CHAPITRE IV.

ÉLECTROCHIMIE.

I. — BLANCHIMENT DES TISSUS.

MM. Naudin et Bidet sont les premiers qui aient fait des recherches sur le blanchiment électrochimique. Le chlorure de sodium était soumis à l'électrolyse et le liquide électrolysé envoyé dans un réservoir où s'effectuait le blanchiment; dans cette opération, les composés chlorés produits pendant l'électrolyse se transformaient en acide chlorhydrique, et le liquide pouvait être ramené au moyen de pompes dans le bac à électrolyse. Ces essais ne sont pas, à notre connaissance, sortis du laboratoire.

M. Hermite a imaginé, deux ans plus tard, un procédé qui fonctionne dans son usine de Lille; il repose sur les faits suivants :

Lorsqu'on électrolyse une solution de chlorure de magnésium avec une force électromotrice suffisante pour décomposer en même temps l'eau de la solution, l'hydrogène et le magnésium se portant au pôle négatif, il s'y produit une action secondaire en vertu de laquelle on constate, à ce pôle, un dégagement d'hydrogène et la formation de magnésie; l'oxygène et le chlore se rendent au pôle positif où ils se combinent en donnant de l'acide hypochlorique, lequel, en se dissolvant dans le liquide basique, se transforme en chlorite et chlorate de magnésie et, comme ces deux sels dégagent dans leur formation une quantité de chaleur moindre que le chlorure de magnésium, ils se trouveront, par suite du passage du courant, décomposés avant lui. Dans ces conditions, on aura finalement au pôle positif un mélange d'oxygène, d'acide chloreux et d'acide chlorique, et si ce mélange se trouve en présence de matières organiques, celles-ci seront oxydées avec formation d'acide chlorhydrique; cet acide régénérera le chlorure de magnésium.

Le cycle de réactions se trouve ainsi fermé et le chlorure de magnésium sert simplement d'intermédiaire pour fixer sur les fibres textiles de l'oxygène provenant de l'eau.

Voici, *d'après M. Hermite,* les avantages de sa méthode :

1° Possibilité de blanchir des matières quelconques sans craindre de les altérer, puisque l'on peut augmenter ou diminuer à volonté le pouvoir décolorant du bain en augmentant ou en diminuant la puissance du courant électrique.

2° Purification du bain par l'oxydation, sous l'action du courant, du fer qui tombe au fond des bacs au bout de quelques heures, ce qui permet d'obtenir plus facilement des nuances délicates.

3° Ce procédé peut être appliqué à la décoloration des toiles, de la pâte à papier, etc., et le chlorure de calcium peut remplacer le chlorure de magnésium ; toutefois ce dernier doit être préféré, car il coûte moins cher, et la magnésie produite dans l'électrolyse n'attaque pas les fibres textiles, tandis que la chaux brûle les tissus.

II. — PRODUCTION ET FIXATION DE MATIÈRES COLORANTES.

M. Goppelsrœder est parvenu, au moyen du courant électrique, à produire et à fixer sur des tissus diverses matières colorantes. Il obtient aussi, dans les mêmes conditions, des solutions de matières colorantes réduites, telles que l'indigo blanc.

La méthode consiste à soumettre à l'électrolyse une dissolution aqueuse d'une substance ou d'un mélange de substances organiques susceptibles de donner naissance à une matière colorante sous l'influence de l'hydrogène ou de l'oxygène.

A l'Exposition d'Électricité de Paris, l'auteur avait déjà présenté un certain nombre de matières colorantes produites par ce procédé :

Le noir d'aniline, obtenu au pôle positif dans l'électrolyse d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline;

Des bleus d'aniline, obtenus au même pôle par l'électrolyse des chlorhydrates de méthylaniline, de diphénylamine et de méthyldiphénylamine;

Le violet Hofmann, par électrolyse d'une solution de fuchsine additionnée d'alcool méthylique, de petites quantités d'acide sulfurique et d'iodure de potassium;

Enfin l'alizarine, obtenue au pôle négatif en électrolysant une solution d'anthraquinone dans la potasse caustique.

Pour produire et fixer sur l'étoffe elle-même une des matières colorantes précédemment citées, le noir d'aniline par exemple, voici comment on opère :

L'étoffe est imbibée d'une solution aqueuse de chlorhydrate d'aniline et placée sur une plaque métallique reposant sur un disque isolant en caoutchouc ; on recouvre l'étoffe d'une seconde plaque métallique portant en relief le dessin à reproduire, on comprime le tout et l'on réunit les plaques chacune à un des pôles d'une pile ; on obtient ainsi en une minute environ une copie noire du dessin.

On peut de même très facilement écrire sur un papier imbibé de la même dissolution et appliqué sur une feuille de métal en communication avec l'un des pôles d'une pile, en promenant à sa surface un crayon formé par une pointe de métal non attaquable et relié à l'autre pôle de la pile.

Enfin, comme nous le disions plus haut, on peut obtenir l'indigo blanc en électrolysant sa solution dans un vase poreux où plonge l'électrode négative, et, lorsque le résultat est atteint, le meilleur moyen pour empêcher la cuve d'indigo de s'oxyder avant son emploi est d'y plonger l'électrode négative d'un courant faible.

III. — DÉSINFECTION DES ALCOOLS MAUVAIS GOUT.

On doit encore à M. Naudin un procédé pour débarrasser les alcools provenant des distilleries des aldéhydes et autres corps d'odeur infecte.

Lorsque l'alcool ne renferme que des aldéhydes comme les aldéhydes butylique et amylique, il suffit d'une hydrogénation pour les en débarrasser ; si à ces aldéhydes viennent s'ajouter des substances faciles à oxyder, on fera suivre l'hydrogénation d'une ozonisation.

Pour réaliser l'hydrogénation, M. Naudin utilise le couple zinc-cuivre de Gladstone et Tribe. Dans de grandes cuves en bois se trouvent superposées une série de lames de zinc ondulées, analogues à celles qui servent pour les toitures, et qui ont été percées de trous pour permettre à l'hydrogène de circuler plus librement. La transformation du zinc en couple zinc-cuivre a d'abord été faite par le procédé indiqué par les auteurs, et qui consiste à plonger le zinc dans une solution de sulfate de cuivre à 5 pour 100; l'opération dure deux heures environ, mais M. Naudin a reconnu que les couples marchaient mieux lorsqu'ils sont préparés plus lentement et il emploie des dissolutions cuivriques à 0,5 pour 100 dans des flegmes à 40°: le cuivrage s'effectue à la température de 30°; la pile n'est définitivement prête à fonctionner qu'après cinq opérations analogues.

Les cuves sont alors remplies avec des flegmes à 40° ou 60° et, pour

assurer une hydrogénation parfaite, le liquide est constamment mis en mouvement au moyen de pompes qui le puisent à la partie inférieure et le déversent à la partie supérieure.

Les flegmes ainsi purifiés sont ensuite, si cela est nécessaire, soumis à l'ozonisation. Cette seconde opération se fait dans des voltamètres spéciaux à électrodes de cuivre, montés en dérivation par groupes de deux en tension; les flegmes les traversent successivement.

Suivant M. Naudin, les flegmes de betteraves, dont l'ancienne méthode ne parvient pas à tirer une eau-de-vie de bonne qualité, se laissent rectifier complètement par son procédé, et les flegmes de topinambour, impossibles à utiliser jusqu'ici, donnent par sa méthode un alcool de qualité égale à celle de l'alcool de maïs.

14968 Paris. — Impr. Gauthier-Villars et Fils, quai des Grands-Augustins, 55.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
14968 Quai des Grands-Augustins, 55.